

НАУКИ О ЗЕМЛЕ



Физико-математические науки
Приборостроение, метрология и информационно-измерительные
приборы и системы
Науки о Земле



УДК 543.427.4

А.А. Амосова^{^1}, В.М. Чубаров^{^2}, Г.В. Паикова^{^3}

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТОРФЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ Р. СЕНЦА ДЛЯ ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ*

Аннотация. Показана возможность рентгенофлуоресцентного определения петрогенных элементов в керне торфяных отложений Окинского плоскогорья из порошковых проб. Результаты согласуются с данными методов пламенной фотометрии, спектрофотометрии, атомной абсорбции и рентгенофлуоресцентного анализа с гомогенизацией сплавлением.

Ключевые слова: торфяные отложения, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, палеоклимат.

Об авторах:

^{^1} м.н.с., ФГБУН Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, alena_amosova@mail.ru

^{^2} к.х.н., с.н.с., ФГБУН Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, master-17@rambler.ru.

^{^3} к.х.н., с.н.с., ФГБУН Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, pashkova.gv@yandex.ru

A.A. Amosova, V.M. Chubarov, G.V. Pashkova

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF PEAT SEDIMENTS OF THE SENTCA RIVER FOR PALEOCLIMATIC STUDIES

Abstract. The possibility for quantitative X-ray fluorescence determination of petrogenic elements in powder peat sediments samples from Okinsky plateau. Obtained results were compared with the data of flame photometry, spectrophotometry, atomic absorption and X-ray fluorescence fusion techniques.

Keywords: peat sediments, X-ray fluorescence analysis, X-ray diffraction analysis, paleoclimate.

Введение

Изучение торфяников современных болот играет важную роль в определении современной и длительной динамики глобального цикла углерода и глобальных климатических изменений [1]. Элементный и минеральный состав торфяных отложений представляет интерес с точки зрения изучения процессов осадконакопления и привноса терригенной составляющей. На основе полученных количественных данных о содержании основных породообразующих элементов могут быть оценены так называемые геохимические индексы, характеризующее химическое изменение, химическое выветривание и другие процессы осадконакопления [2]. Сложность определения основных породообразующих элементов в пробах торфя-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Рентгенофлуоресцентный анализ и методические разработки проведены за счет финансовой поддержки Российского научного фонда (проект № 17-77-10118). Буровые экспедиции проведены за счет финансовой поддержки Российского научного фонда (проект № 16-17-10079). Анализ методами спектрофотометрии, пламенной фотометрии, гравиметрии и рентгеновской дифракции проведены за счет финансовой поддержки Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 15-05-01644 и № 16-35-00235).

ных отложений обусловлена высоким содержанием и широкими диапазонами вариации органической составляющей, иногда достигающим 70-90%, ограниченной массой исследуемого материала, а также отсутствием стандартных образцов торфяных отложений с аттестованным содержанием основных порообразующих элементов. Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) был успешно применен ранее при анализе малых навесок донных отложений озера Баунт для палеоклиматических реконструкций [3, 4]. Поскольку высокие содержания органической составляющей препятствуют гомогенизации сплавлением, исследована возможность анализа негомогенизированных (порошковых) проб торфяных отложений методом РФА.

1. Объект исследований

Окинское плоскогорье располагается в удаленном от крупных городов высокогорном районе в пределах юго-восточной части Восточного Саяна, где, в отсутствии источников постоянного антропогенного воздействия, преобладают ненарушенные экосистемы. Исследуемый торфяник получил название Сенца по одноименной реке, в долине которой он находится. КERN взят буром системы Инсторфа в августе 2013 г. Общая мощность вскрытых торфяных отложений составила 61 см. Общее органическое вещество образца на максимальной глубине было датировано радиоуглеродным методом в Институте геологии и минералогии СО РАН, калибровочное значение возраста составило 4723 ± 100 лет. Для анализа KERN торфяных отложений поймы р. Сенца был разделен на горизонты через каждый сантиметр (61 образец). В каждой группе, состоящей из 3 образцов, второй и третий сантиметр были объединены для анализа, а каждый первый сантиметр убран в архив. Рентгенофазовый анализ показал наличие в исследуемых образцах кварца, альбита, анортита, клинохлора, актинолита, монтмориллонита и мусковита. Потери при прокаливании (ППП) были определены гравиметрическим методом и варьировали в образцах KERN в диапазоне от 20 до 70 %.

2. Аппаратура и подготовка порошковых проб

Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН. Измерения спектров были проведены на волноводисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия). Условия измерения интенсивностей аналитических линий аналогичны использованному ранее при анализе донных отложений озера Баунт [3]. Общее время анализа одной пробы составляло около 10 минут. Для коррекции матричных эффектов использован алгоритм способа теоретических альфа-коэффициентов программного обеспечения SpectraPlus. Минеральный состав образцов был определен методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия). Анализ методом атомной абсорбции был проведен на спектрометре M403 (Perkin-Elmer, США), пламенной фотометрии – на мультиканальном спектрометре Колибри-2, (ВМК-Оптоэлектроника, Россия), спектрофотометрии – на спектрометре СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия).

Анализируемый материал KERN был просушен в сушильном шкафу при температуре 60-80° для удаления влаги до постоянной массы и получения воздушно сухих образцов. Затем образцы были истерты в яшмовой ступке до получения однородного порошкового материала. Для материала геохимических проб, предоставляемого на анализ, одним из требований является обеспечение размера частиц порошка <75 мкм. Для изучения влияния гранулометрического состава были отобраны несколько проб, которые подвергались дополнительному измельчению в дисковой мельнице ЛДИ-65 с дисками из карбида вольфрама. Был из-

мерен гранулометрический состав проб истертых в яшмовой ступке и после дополнительного измельчения в дисковой мельнице. Для определения гранулометрического состава использовали лазерный анализатор размеров частиц Analysette 22 (Fritsch, Германия). В таблице 1 приведены средние размеры частиц трех исходных и истертых проб торфа.

Таблица 1

Гранулометрический состав исходных и истертых проб торфа р. Сенца

№ пробы	Глубина, см	Средний размер частиц в исходной пробе, мкм	Средний размер частиц в истертой пробе, мкм
4	9-10	62.6	54.9
6	15-16	62.5	35.3
14	39-40	49.7	24.7

Из таблицы 1 видно, что истирание проб в яшмовой ступке обеспечивает требование к размеру частиц для анализа геохимических проб <75 мкм. Дополнительное истирание пробы в дисковой мельнице приводит к уменьшению размера частиц в 2 раза для образцов 6 и 14, однако для образца 4 истирание пробы не привело к существенно уменьшению среднего арифметического размера частиц, что может быть связано с наличием минеральных составляющих с высокой твердостью (например, кварц, альбит и др.). Таки образом, стабилизированные условия измельчения торфов не всегда обеспечивают постоянство гранулометрического состава анализируемых образцов и не исключают влияние микроабсорбционной неоднородности на результаты РФА [5].

Оценки погрешностей измерения аналитических линий и пробоподготовки, обусловленных вариациями гранулометрического состава были выполнены по схеме однофакторного дисперсионного анализа [6]. Использовали 8 проб керн торфяных отложений, имеющих достаточную массу с диапазоном ППП, характеризующим вариации органической составляющей от 24.5 до 63.2 %. Анализируемый материал массой 300 мг прессовали в таблетки с помощью полуавтоматического гидравлического пресса с усилием 100 кН в течение 5 с на подложке из борной кислоты. Из каждой однократно истертой пробы были приготовлены по два излучателя, каждый из которых был измерен 3 раза. Аналогичный эксперимент был поставлен для дополнительно истертой пробы. Коэффициент вариации (1-4 отн. %), характеризующий вклад дисперсии пробоподготовки в общую погрешность анализа, значительно превышал коэффициент вариации (0.5-1.6 отн. %), характеризующий дисперсию измерения интенсивности аналитических линий. Таким образом, основной вклад в погрешность рентгенофлуоресцентного анализа вносит пробоподготовка, включающая этапы измельчения и прессования. Дополнительное истирание проб исследуемых торфов не приводит к значимому уменьшению погрешностей определения.

3. Градуировочные характеристики и оценка правильности определения породообразующих элементов в образцах торфяных отложений

Для построения градуировочных уравнений для определения 10 породообразующих элементов (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn и Fe) методом РФА были использованы стандартные образцы (СО) осадочных горных пород Института геохимии СО РАН (БИЛ-1, БИЛ-2, СГХ-1, СГХ-3, СГХ-5, СГХМ-1, СГХМ-2, СГХМ-3, СГХМ-4, СИ-2, СИ-3), Института прикладной физики (СА-1, СДО-1, СДО-2, СДО-3, СДО-8, СДО-9), а также образцы СН-1 (GeoPT-10), UoKLoess (GeoPT-13) и SdAR-1 (GeoPT-31), проанализированные в рамках международной программы GeoPT [7]. Аналогичный набор СО был использован ранее при анализе донных отложений озера Баунт [3].

На рисунке 1 приведены корреляции между аналитическими данными, полученными методом РФА, и аттестованными значениями для стандартных образцов осадочных горных пород. Содержания элементов представлены в виде оксидов, как это принято при анализе горных пород. Величины относительных стандартных отклонений градуировочных уравнений варьировали в диапазоне от 4 до 10 отн. %, что несколько превышает аналогичные значения, полученные при анализе методом РФА с гомогенизацией сплавлением [8-10]

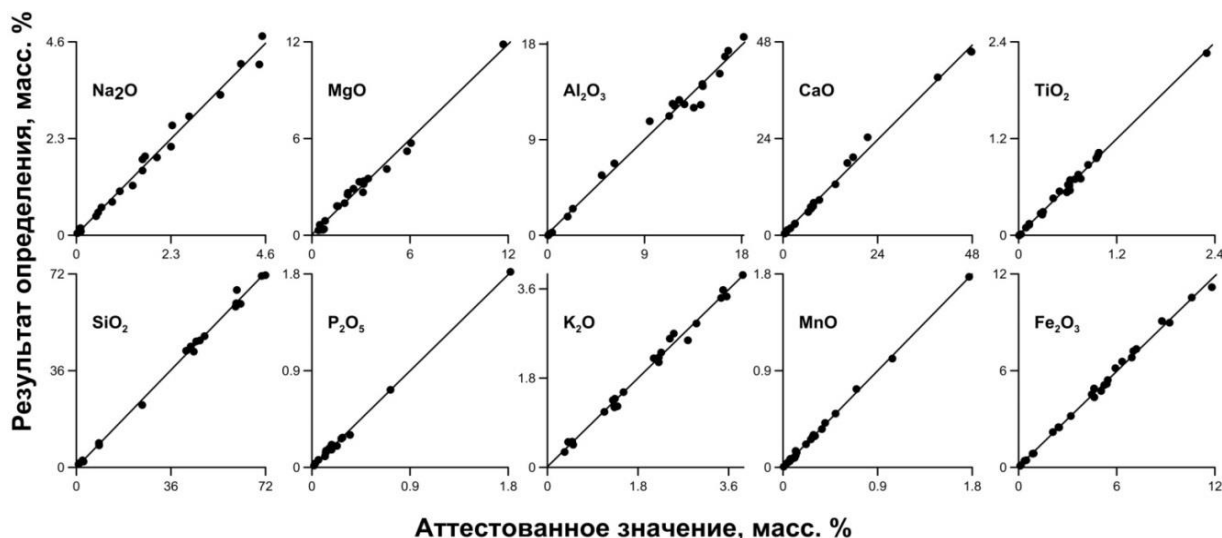


Рис. 1 Корреляции между аналитическими данными, полученными методом РФА для прессованных проб, и аттестованными значениями для стандартных образцов осадочных горных пород

По полученным градуировочным зависимостям был проведен анализ 21 образца керна торфяных отложений из поймы реки Сенца. Для оценки правильности результатов определения элементов использовали 15 проб торфов р. Сенца. Поскольку стандартные образцы торфяников с аттестованным содержанием порообразующих элементов отсутствуют, точность полученных данных рентгенофлуоресцентного определения петрогенных элементов была проверена сопоставлением с результатами анализа аттестованными методами пламенной фотометрии, спектрофотометрии и атомной абсорбции (методиками НСАМ № 138-Х, НСАМ № 172-С, НСАМ № 61-С.), а также методикой РФА с гомогенизацией сплавлением [8-10]. В таблице 2 для образцов 2, 3 и 7 приведены результаты химического анализа методами пламенной фотометрии, спектрофотометрии и атомной абсорбции $C^{\text{ХИМ}}$ и рентгенофлуоресцентного анализа сплавленных $C^{\text{РФА}}_{\text{стекло}}$ и прессованных проб $C^{\text{РФА}}_{\text{таблетка}}$, относительные погрешности $OO_{\text{стекло}}$ и $OO_{\text{таблетка}}$ и допустимые средние квадратические отклонения результатов анализа $\sigma_{\text{д, r}}(\Delta)$, выполняемого методами III категории точности [11].

Таблица 2

Сопоставление результатов анализа методами пламенной фотометрии, спектрофотометрии, атомной абсорбции и рентгенофлуоресцентного анализа сплавленных и прессованных проб

№ пробы		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
2 ППП=68.39	$C^{\text{РФА}}_{\text{стекло}}$, масс. %	0.65	1.31	4.10	15.27	0.51	0.54	3.60	0.32	0.09	6.00
	$C^{\text{РФА}}_{\text{таблетка}}$, масс. %	0.91	0.78	4.20	14.51	0.82	0.62	6.87	0.32	0.08	6.15
	$C^{\text{ХИМ}}$, масс. %	0.71	1.32	4.07	15.22	0.53	0.55	3.73	0.37	0.08	5.02
	$OO_{\text{стекло}}$, отн. %	-8,5	-0,8	0,7	0,3	-3,8	-1,8	-3,5	-13,5	12,5	19,5
	$OO_{\text{таблетка}}$, отн. %	28,2	-40,9	3,2	-4,7	54,7	12,7	84,2	-13,5	0,0	22,5

	$\sigma_{d,r}(\Delta)$, отн. %	12.00	9.00	8.00	3.20	8.20	12.00	6.80	11.00	17.00	4.30
3 ППП=23.10	$C^{РФА}$ стекло, масс. %	1.99	3.72	12.74	42.36	0.32	1.42	6.52	1.05	0.10	6.67
	$C^{РФА}$ таблетка, масс. %	2.15	3.93	12.58	39.03	0.39	1.43	7.50	1.02	0.09	7.22
	$C^{ХИМ}$, масс. %	2.02	4.05	12.71	41.67	0.34	1.48	6.85	0.99	0.09	6.71
	$OO_{стекло}$, отн. %	-1,5	-8,1	0,2	1,7	-5,9	-4,1	-4,8	6,1	11,1	-0,6

Продолжение таблицы 2

№ пробы		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
	$OO_{таблетка}$, отн. %	6,4	-3,0	-1,0	-6,3	14,7	-3,4	9,5	3,0	0,0	7,6
	$\sigma_{d,r}(\Delta)$, отн. %	10.00	6.50	3.50	1.00	8.20	10.00	5.00	7.00	17.00	4.30
7 ППП=45.30	$C^{РФА}$ стекло, масс. %	1.41	2.82	9.91	29.32	0.28	0.94	3.55	0.74	0.06	5.67
	$C^{РФА}$ таблетка, масс. %	1.57	2.92	9.89	26.75	0.42	0.87	5.26	0.61	0.03	4.82
	$C^{ХИМ}$, масс. %	1.29	2.98	9.96	29.64	0.32	0.95	3.56	0.72	0.07	5.19
	$OO_{стекло}$, отн. %	9,3	-5,4	-0,5	-1,1	-12,5	-1,1	-0,3	2,8	-14,3	9,2
	$OO_{таблетка}$, отн. %	21,7	-2,0	-0,7	-9,8	31,3	-8,4	47,8	-15,3	-57,1	-7,1
	$\sigma_{d,r}(\Delta)$, отн. %	10.00	6.50	5.40	1.90	8.20	12.00	6.80	9.00	21.00	4.30

Как видно из табл. 2, анализ гомогенизированных проб обеспечивает лучшую точность по сравнению с анализом прессованных образцов и в большинстве случаев обеспечивает точность, соответствующую 3 категории количественного химического анализа. Пробоподготовка прессованием может быть использована для приближенно-количественной оценки содержания порообразующих элементов в образцах торфяных отложений.

4. Применение данных о содержаниях порообразующих элементов для палеоклиматических исследований

Одним из важных инструментов в решении палеогеографических и палеоэкологических задач, оценки степени деформации и выветривания породы является оценка изменения геохимических индексов. Литохимическими индикаторами палеоклимата обычно служат отношения содержаний некоторых порообразующих элементов в пересчете на оксиды. В таблице 3 представлены диапазоны изменения основных геохимических индексов, рассчитанных по данным количественного РФА гомогенизированных образцов для керн торфяных отложений поймы реки Сенца.

Таблица 3

Диапазоны изменения геохимических индексов в керне торфяных отложений поймы реки Сенца

Индекс		Формула	Диапазон
CIA	индекс химического изменения пород	$[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O+K_2O)] \cdot 100$	46.1-65.0
CIW	индекс химического выветривания	$[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O)] \cdot 100$	49.1-69.8
PIA	химический индекс изменения	$[(Al_2O_3-K_2O)/(Al_2O_3+CaO+Na_2O-K_2O)] \cdot 100$	45.6-67.2
CRA	индекс изменения плагиоклазов	$[Al_2O_3/(Al_2O_3+Na_2O)] \cdot 100$	81.7-88.9
ICV	индекса изменения состава	$(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + TiO_2) / Al_2O_3$	1.4-3.0
Ti-индекс	титановый индекс	$(CaO+Na_2O+MgO) / TiO_2$	8.6-17.4

Между индексами CIA, CIW, PIA наблюдаются высокие положительные корреляции (коэффициент корреляции $r_{xy} = 0.996-0.999$), несмотря на то, что они описывают несколько различные факторы влияния окружающей среды на процесс накопления осадков. Между Ti -индексом, CIA и ICV наблюдается отрицательная корреляция (r_{xy} варьирует от -0.86 до -0.96). Между индексами CIA и CPA не наблюдается корреляции.

5. Заключение

Метод РФА с использованием различных способов пробоподготовки позволил количественно определить содержания 10 порообразующих элементов в образцах торфяных отложений поймы реки Сенца, отличающихся высокими вариациями органической составляющей. Эти данные в совокупности с результатами палинологического анализа могут стать основой высокоразрешающих палеоклиматических реконструкций региональных изменений окружающей среды и климата.

Библиографический список

1. Borren W. Holocene peat and carbon accumulation tares in the southern taiga of Western Siberia / W. Borren, W. Bleuten, E.D. Lapshina E.D. // Quaternary Research. – 2004. – V. 61. – P. 42–51.
2. Минюк П.С. Геохимические характеристики осадков оз. Эльгыгытгын (Чукотка) как показатели климатических изменений за последние 350 тыс. лет / П.С. Минюк, В.Я. Борходоев, Н.А. Горячев // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 436. – № 2. – С. 239–242.
3. Амосова А.А. Определение основных порообразующих элементов, стронция и циркония рентгенофлуоресцентным методом для геохимической характеристики донных отложений / А.А. Амосова, В.М. Чубаров, Е.В. Канева, Ю.Н. Маркова // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 27. – № 1. – С. 16–24.
4. Безрукова Е.В. Изменение природной среды северо-востока Республики Бурятия в пост-оптимальный период голоцена: первые результаты / Е.В. Безрукова, А.А. Амосова, В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн, Н.В. Кулагина // Сибирский экологический журнал. – 2017. – Т. 24. – № 4. – С. 498–511.
5. Лосев Н.Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н.Ф. Лосев, А.Н. Смагунова. – М.: Химия, 1982. – 208 с.
6. Смагунова А.Н. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе / А.Н. Смагунова, В.А. Козлов. – Иркутск: изд-во ИГУ, 1990. – 230 с.
7. Thompson M. The GeoPT proficiency testing scheme for laboratories routinely analysing silicate rocks: A review of the operating protocol and proposals for its modification / M. Thompson, P.C. Webb, P.J. Potts // Geo-standards and Geoanalytical Research. – 2015. – V. 39. – P. 433–442.
8. Амосова А.А. Рентгенофлуоресцентное определение основных порообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг / А.А. Амосова, С.В. Пантеева, В.В. Татаринов, В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 2. – С. 130–138.
9. Амосова А.А. Рентгенофлуоресцентное определение петрогенных элементов из образцов малой массы 50-100 мг / А.А. Амосова, В.В. Татаринов, В.М. Чубаров, С.В. Пантеева // Вопросы естествознания. – 2015. – № 2 (6). – С. 11–14.
10. Amosova A.A. Determination of major elements by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry in igneous rocks from the same fused sample (110 mg) / A.A. Amosova, S.V. Panteeva, V.M. Chubarov, A.L. Finkelshtein // Spectrochimica Acta. Part B. – 2016. – V. 122. – P. 62–68.
11. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – М., 2005. – 24 с.



УДК 550.4.01

В.В. Боролдоева^{^1}

ГЕОХИМИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ПИКРОБАЗАЛЬТОВ (ЮЖНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Аннотация. В ходе работы были изучены геохимические особенности щелочных пикробазальтов Хэнтейского хребта. Породы высокомагнезиальные и высокожелезистые, обладают низкой кремнекислотностью. По данным графиков зависимости Rb, Th, Nb и Zr от La установлено разубоживание магматического расплава. На основе изучения графиков распределения РЗЭ и некоторых редких элементов щелочных пикробазальтов было определено, что состав исследуемых вулканитов близок к среднему составу ОИВ.

Ключевые слова: щелочные пикробазальты, хребет Хэнтей, интратипитные вулканиты.

Об авторах:

^{^1} аспирант, инженер-исследователь, Институт Геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова, Иркутск, boroldoeva@igc.irk.ru

V.V. Boroldoeva

GEOCHEMISTRY OF ALKALINE PICROBASALTS (SOUTH TRANS- BAIKALIA)

Abstract. In the course of the work, the geochemical features of the alkaline picrobasalts of the Khentei Range were studied. The rocks are high-magnesian, high-iron and low-silica. According to the graphs of the dependence of Rb, Th, Nb and Zr on La, dilution of magmatic melt was established. Based on a study of the distribution patterns of REE and some rare elements of alkaline picrobasalts, it was determined that the composition of the investigated volcanites is close to the average composition of OIB.

Key words: alkaline picrobasalts, Hentei Range, intraplate volcanics.

Южно-Байкальская вулканическая область (ЮБВО) расположена в пределах юго-западного обрамления оз. Байкал на площади 350×450 км и объединяет поля кайнозойских базальтоидов [1]. Также кайнозойские базальтоиды имеют распространение в Южном Забайкалье и пространственно тяготеют к Хэнтей-Даурскому своду.

Нами было изучено небольшое базальтовое поле в верховьях р. Харчевка, правого притока р. Буркал (Хэнтэйское поднятие) (рис.1). Базальтоиды залегают в виде единого потока видимой мощностью до 60 м и протяженностью до 20 км [2].

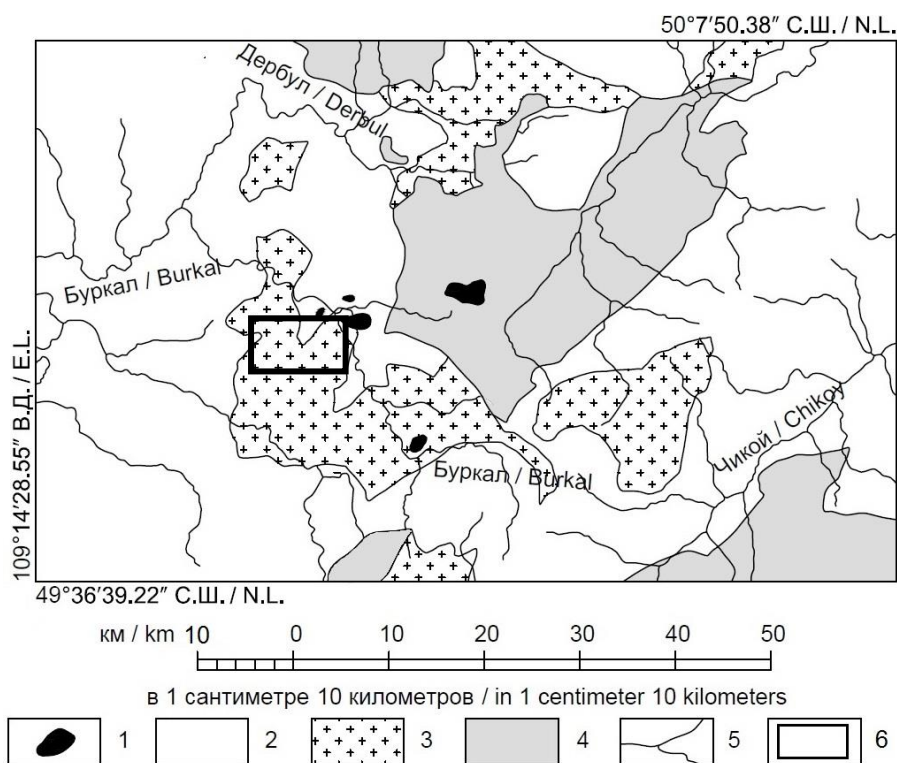


Рис. 1. Карта-схема расположения кайнозойских щелочных вулканитов: 1 – оливиновые базальты, трахибазальты (Qп); 2 – Кыринский интрузивный гранит-гранодиоритовый комплекс (J₁₋₂); 3 – Даурский интрузивный гранодиоритовый комплекс (P₁); 4 – Ингодинская серия (песчаники, алевролиты, углисто-глинистые сланцы, яшмы, туфопесчаники); 5 – речная сеть; 6 – участок работ

В основании потока залегают черные и темно-серые базальты с редкими мелкими вкрапленниками зеленого и желтовато-зеленого оливина мощностью 20 м. Выше расположены черные базальты с многочисленными крупными вкрапленниками зеленого оливина и реже пироксена, мощность достигает 40 м [3].

По положению точек составов исследуемой группы пород на диаграмме TAS вулкани-ты реки Харчевка классифицируются как щелочные пикробазальты (рис.2.). Пробы были отобраны из массивных вулканитов без видимых мантийных ксенолитов.

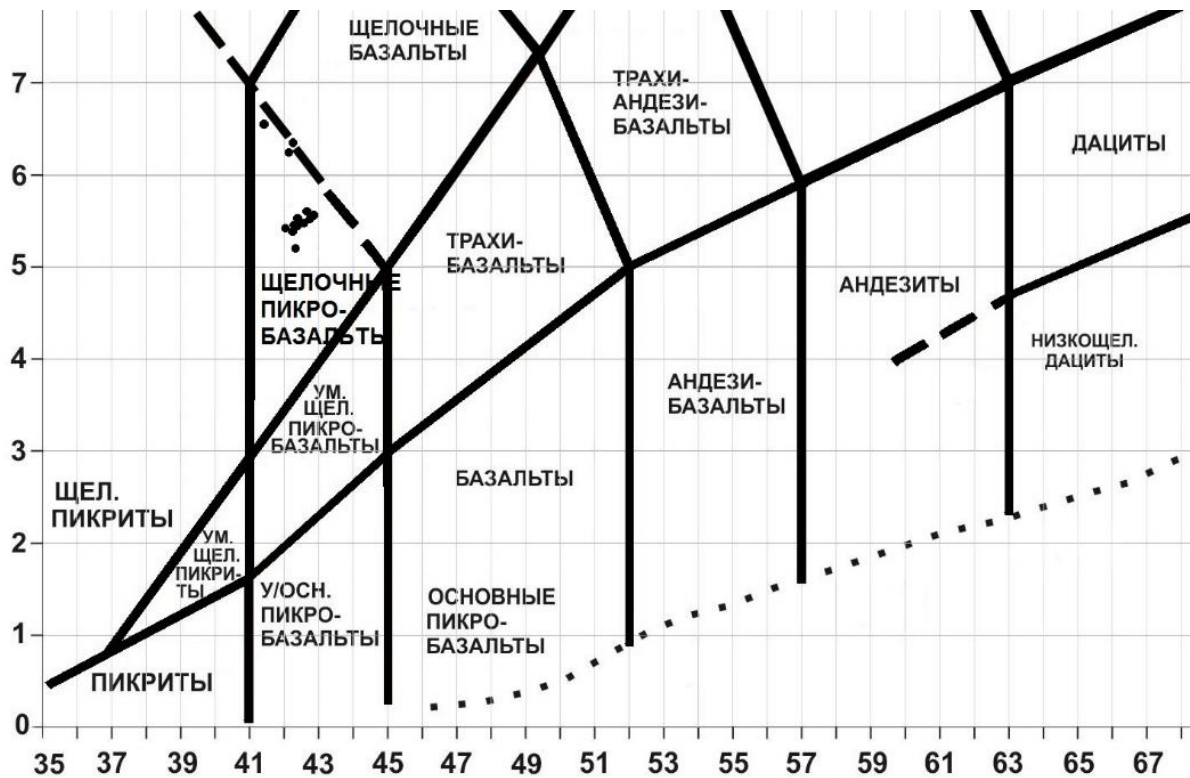


Рис. 2. Классификационная диаграмма $\text{SiO}_2 - (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ (мас. %) щелочных пикробазальтов реки Харчевка

Исследуемые вулканы высокомagneзиальные (10,57-19,05 %), обладают низкой кремнекислотностью (41-43 %). Содержание железа общего в щелочных пикробазальтах достигает 14,82 %, что является высоким для исследуемого типа пород.

По соотношению $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ щелочные пикробазальты имеют более натровый состав (0,43-0,61). Кроме этого породы имеют повышенные содержания TiO_2 , MgO , P_2O_5 , HFSE (Nb, Ta) и соответствующие значения индикаторных редкоземельных отношений ($\text{Ba}/\text{Nb} = 5,8-6,9$, $\text{Nb}/\text{Zr} = 0,31-0,34$). Повышенное содержание TiO_2 вероятнее всего вызвано большим количеством титаномагнетита. Также к геохимическим особенностям следует отнести достаточно высокую степень фракционирования редкоземельных элементов для исследуемых пикробазальтов ($\text{La}/\text{Yb} = 29,3-39,3$, $\text{Dy}/\text{Yb} = 3,41-4,41$).

В исследуемых породах между концентрациями Rb, Th, и Nb с La обнаруживается прямая корреляция, однако на графиках видно, что с возрастанием содержания элементов в породе увеличивается расстояние между точками, что может быть вызвано разубоживанием магматического расплава при движении его к поверхности (рис.3). Это разубоживание вероятно связано с высоким содержанием оливина, как фенокристов, так и ксенокристов.

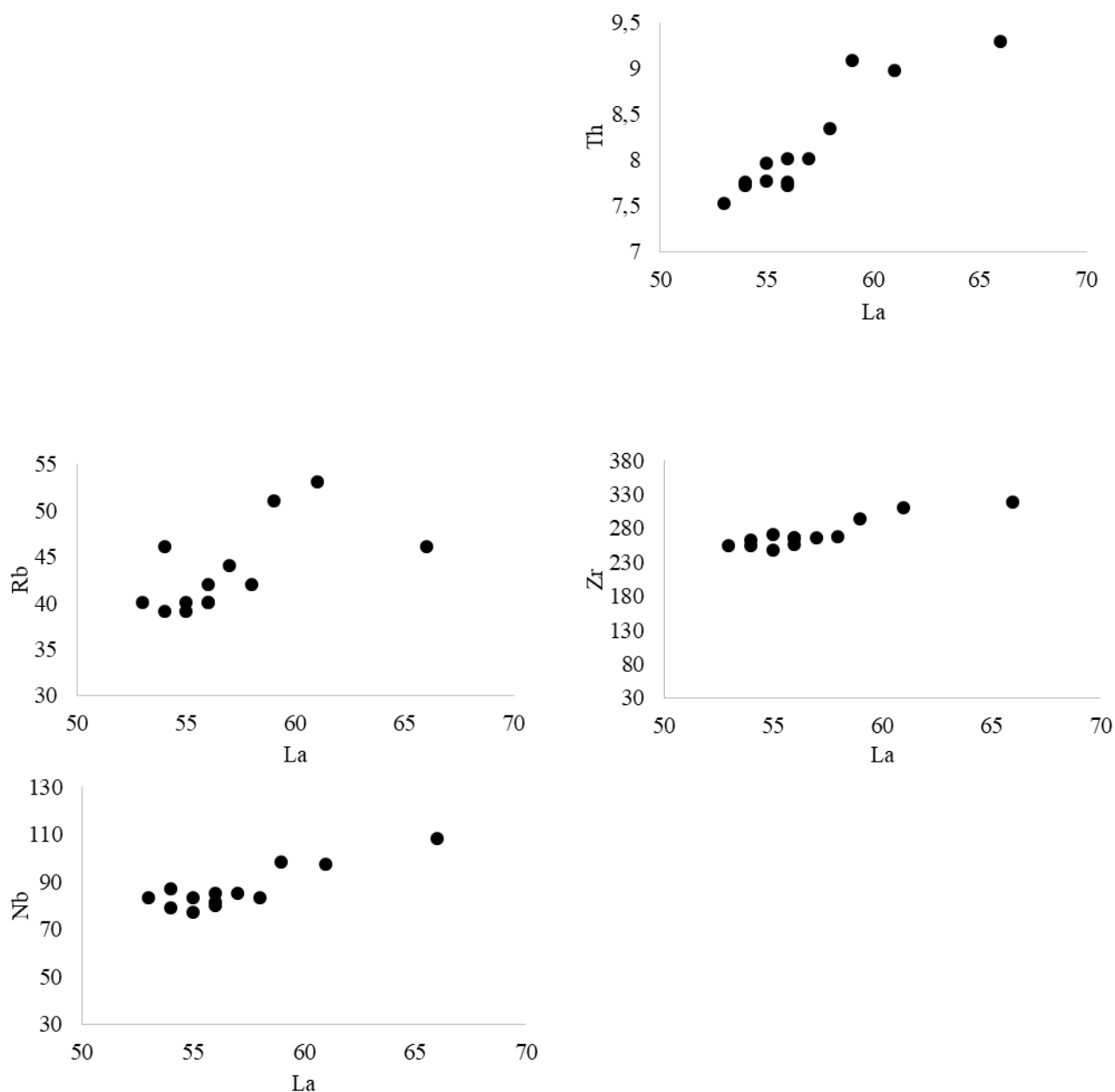


Рис. 3. Графики зависимости Rb, Th, Nb и Zr от La

На диаграммах распределения некоторых элементов, нормированных по примитивной мантии, щелочные пикробазальты хребта Хэнтей близки к среднему составу OIB и имеют относительно более высокие концентрации легких РЗЭ, Ba, Th, Nb, Sr и Nd (рис.4). Также здесь отмечаются слабовыраженные положительные аномалии для Nb, Sr, Gd и отрицательные по Pb и Ti.

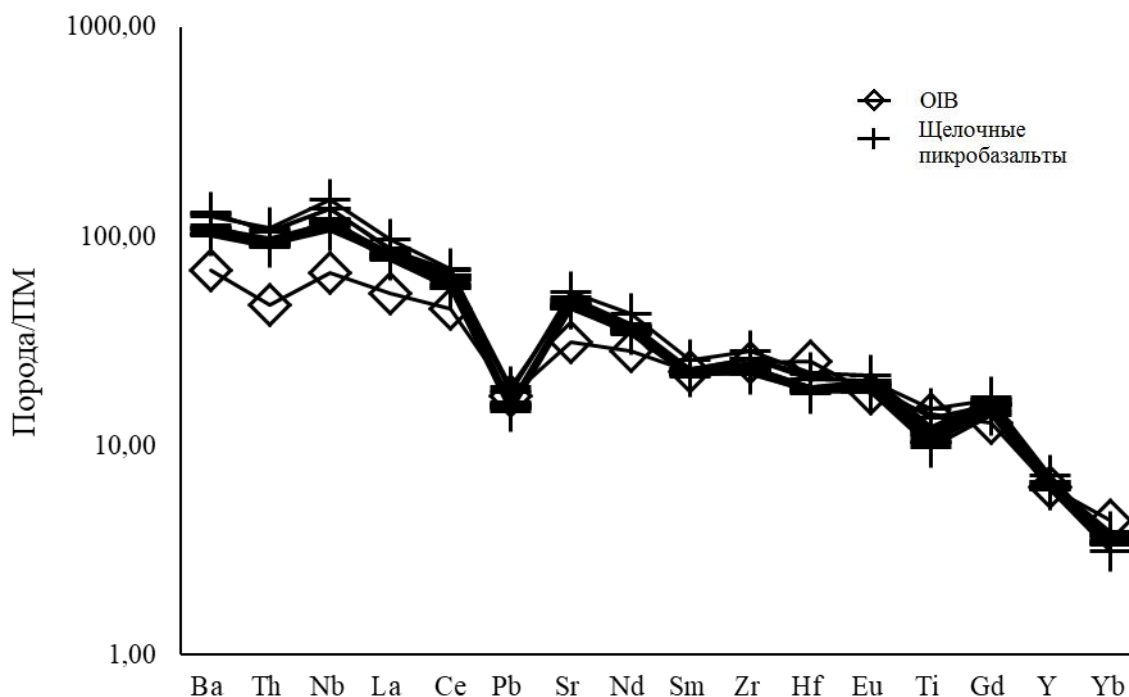


Рис. 4. График нормированного по примитивной мантии распределения некоторых редких элементов в щелочных пикробазальтах реки Харчевка

Характер распределения элементов в исследуемых вулканитах на редкоземельных спектрах существенно не отличается от OIB (рис.5). Щелочные пикробазальты обогащены легкими редкоземельными элементами, что также видно на мультиэлементных спектрах, и обеднены тяжелыми относительно OIB.

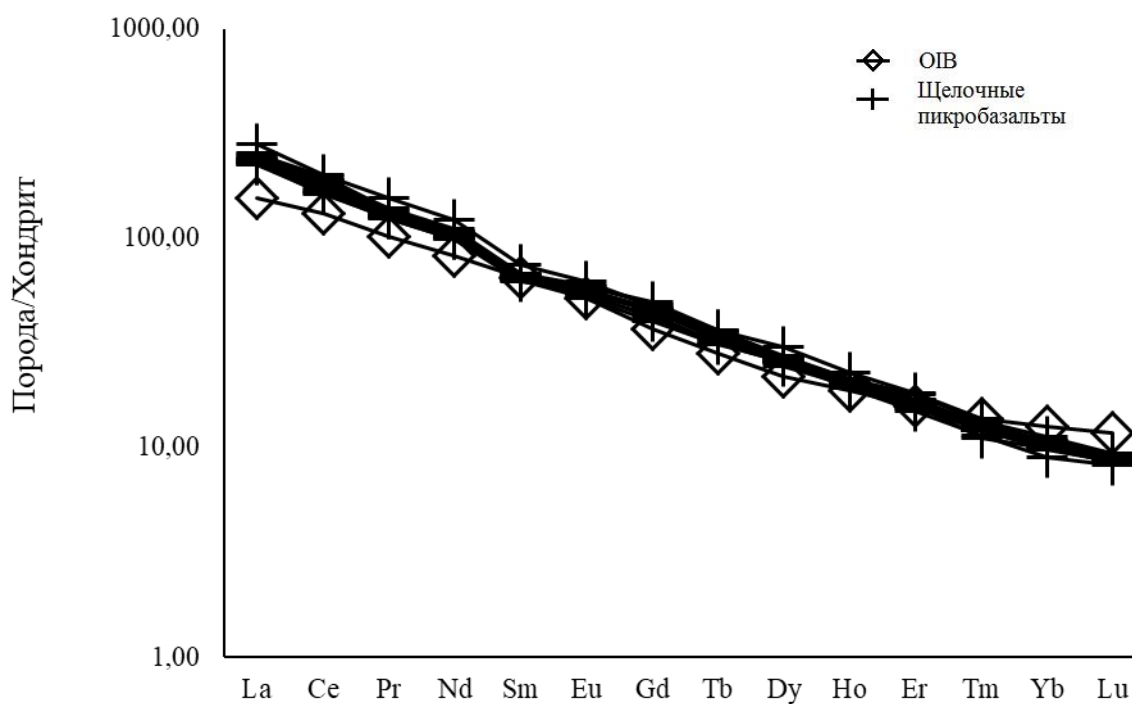


Рис. 5. График нормированного по хондриту распределения РЗЭ в щелочных пикробазальтах реки Харчевки

Таким образом, все изученные пикробазальты относятся к внутриплитным вулканитам ОИВ-типа. Более обогащенный состав исследуемых базальтов можно объяснить воздействием на литосферу мантийного плюма в ходе образования хребта Хэнтей.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.129.1.5 №0350-2016-0030 АААА-А17-117041910032-1. Работа выполнена под руководством А.Я. Медведева.

Библиографический список

1. Ярмолюк В. В., Иванов В. Г., Коваленко В. И., Покровский Б. Г. Магматизм и геодинамика Южно-Байкальской вулканической области (горячей точки мантии) по результатам геохронологических, геохимических и изотопных (Sr, Nd, O) исследований // Петрология, 2003, т. 11, № 1, С. 3-34.
2. Ащепков И. В., Литасов Ю. Д., Литасов Д. Ксенолиты гранатовых перидотитов из меланонефелинитов хребта Хэнтей (Южное Забайкалье): свидетельство подъема мантийного диапира // Геология и геофизика, 1996, Т. 37, № 1, С. 130-147.
3. Костяков Н.П., Краснов В.П., Уфимцев Г.Ф., Яновский В.М. Кайнозойские базальты юга Центрального Забайкалья // Известия Забайкальского филиала географического общества СССР, 1969, том 5, выпуск 1, с. 11-17.



УДК 550.4: 504.455

М. А. Гусева^{^1}, *Д. Д. Кузнецов*^{^2}, *Т. В. Сапелко*^{^3}

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СРЕДНЕГО СУЗДАЛЬСКОГО ОЗЕРА

Аннотация. Для Среднего Суздальского озера выделены периоды осадконакопления, связанные с изменением физико-химических условий формирования осадков в голоцене. Показаны закономерности накопления отдельных металлов и микроэлементов в озере.

Ключевые слова: геоэкология, геохимия, палеолимнология, озёрные отложения, РФА.

Об авторах:

^{^1}Младший научный сотрудник, Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург, velapandere@gmail.com.

^{^2} К. г. н., научный сотрудник, Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург.

^{^3} К. г. н., старший научный сотрудник, Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург.

M. A. Guseva, D. D. Kuznetsov, T. V. Sapelko

CHEMICAL COMPOSITION OF THE BOTTOM SEDIMENTS OF SREDNEE SUZDALSKOE LAKE

Abstract The study revealed the periods of sedimentation in Srednee Suzdalskoe lake associated with changes of the physical and chemical conditions of the formation of bottom sediments during the Holocene. The patterns of accumulation of some metals and microelements in the lake are shown.

Keywords: geoeology, geochemistry, paleolimnology, lake sediments, X-ray fluorescence.

Введение

Изучение донных отложений (ДО) позволяет восстановить историю событий, происходивших на территории водосбора озера. В частности, исследование химического состава колонок ДО позволяет восстановить динамику качества воды озер и реконструировать условия формирования донных отложений. Впоследствии выявленные закономерности могут быть использованы для расчёта фоновых значений содержания различных элементов в ДО и позволят разделить природную и антропогенную составляющие их поступления с учетом физико-химических условий формирования осадка.

1. Материалы и методы

Объектом исследования являются донные отложения оз. Среднего Суздальского, расположенного в черте г. Санкт-Петербург. Это озеро является средним в цепочке из трех озер, расположенных каскадом в направлении с юга на север и соединенных протоками (Верхнее, Среднее и Нижнее Суздальское), в прошлом представлявших единое озеро.

Разрез донных отложений оз. Среднего Суздальского представлен колонкой общей мощностью 4,9 м, отобранной в 2015 году с глубины 4,98 — 9,87 м. Разрез охарактеризован пробами, взятыми последовательно по 2 см. Отдельные характеристики донных отложений сравниваются с характеристикой донных отложений оз. Верхнее Суздальское [1].

Мы рассматриваем результаты литостратиграфического и элементного химического анализа, выполненного методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии [2].

2. Результаты и обсуждение

Нижняя часть отложений 9,60 — 9,87 м (здесь и далее глубины даются от поверхности воды) представлена светло-бурым средне- и мелкозернистым песком с прослоями черного гиттиевого песка такой же размерности. Количество прослоев увеличивается в верхней части горизонта, их мощность меняется в диапазоне 2 — 15 мм. В этой части мы наблюдаем повышенные значения литофильных элементов, обладающих сродством к силикатным минералам: Al, K, Ba, Sr, Zr, часть из которых (Al, Sr) показана на рис. 1.

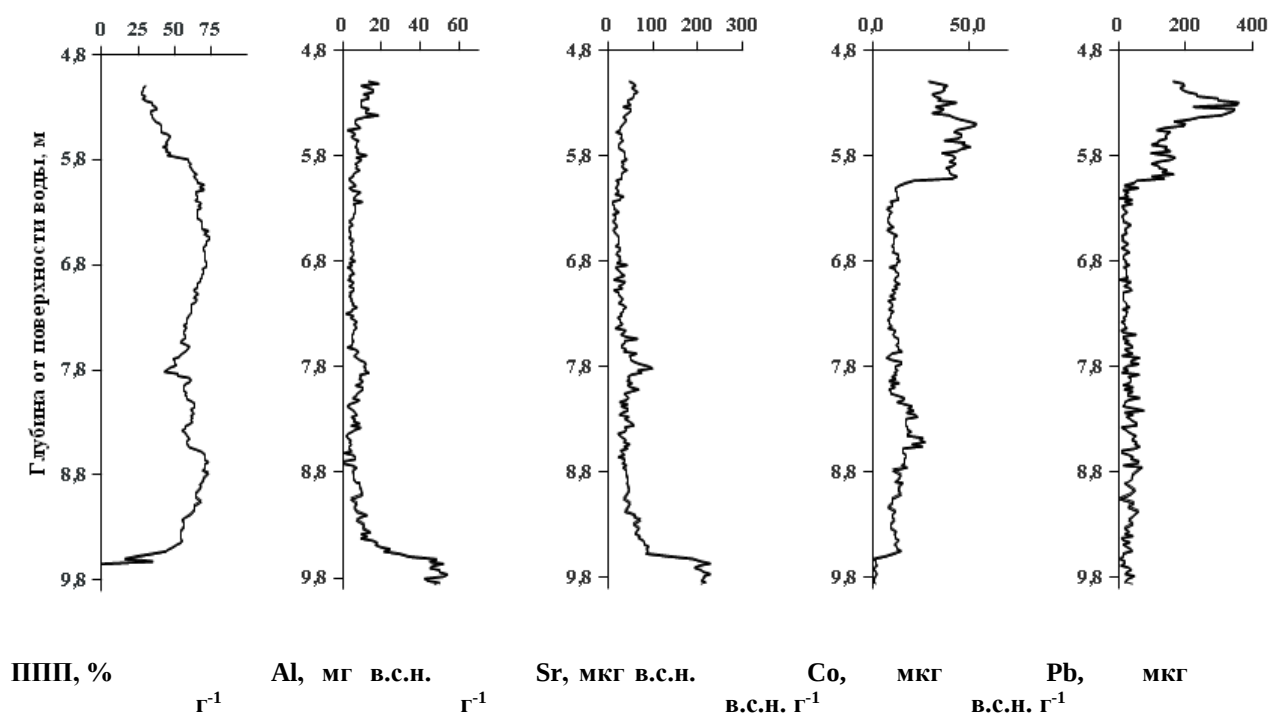


Рис. 1. Вертикальные профили распределения потерь при прокаливании (ППП, %), некоторых металлов и микроэлементов в донных отложениях Среднего Суздальского озера

Выше песка лежит маломощный горизонт (9,55 — 9,60 м) полосчатой гиттии со слоями бурого и черного цвета мощностью 1—3 мм. На границе этой области наблюдается резкое локальное повышение концентрации марганца (рис. 2), что может указывать на окислительные условия. Косвенно на это указывают и более низкие значения содержания органического углерода (ППП = 16 — 25%, в то время как во всем слое гиттии ППП достигают 50% и выше).

Для сравнения на рис. 2 приведено также вертикальное распределение содержания железа и марганца в оз. Верхнее Суздальское. Несмотря на то, что осаждение и марганца, и железа связано с окислительно-восстановительными условиями среды, окисление Mn(II) происходит медленнее, чем Fe(II), соответственно лаг-фаза между изменением концентрации кислорода и увеличением содержания марганца в донных отложениях значительно больше, чем у железа [3].

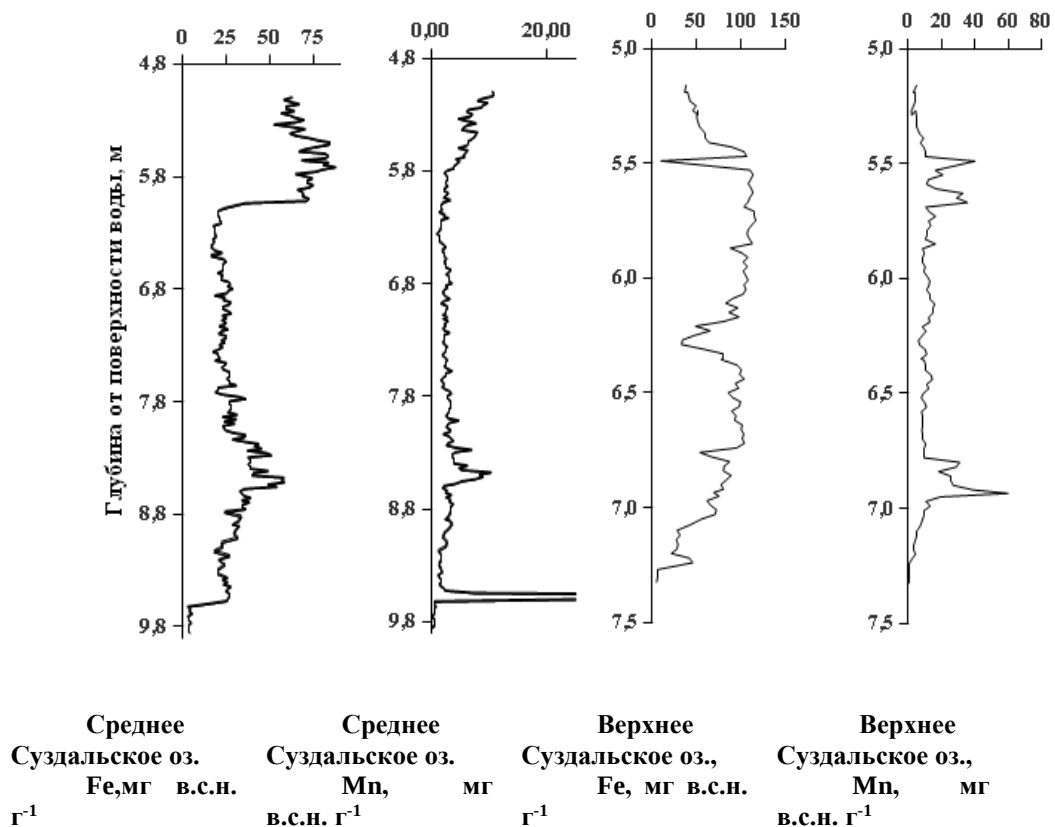


Рис. 2. Железо и марганец в донных отложения Среднего и Верхнего Суздальского озера

Выше расположен горизонт темно-бурой и бурой однородной гиттии (4,98 — 9,55 м). В этой части мы выделяем несколько геохимических зон, используя петрохимические генетические модули [4,5].

Индекс химического выветривания CIA , рассчитанный по молекулярным количествам петрогенных оксидов по формуле:

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O} \times 100 \quad (1),$$

связывают с интенсивностью химического выветривания [4]. Мобильными элементами в этом случае считаются Ca , Na и K , а немобильным — Al . Считается, что при химическом выветривании породы теряют мобильные элементы, соответственно, чем выше степень выветривания, тем меньше остается мобильных элементов и тем выше значения CIA . Часто этот индекс используют как индикатор палеоклимата (связывая более высокие значения с более теплым и влажным климатом), однако было показано [6], что в некоторых случаях CIA увеличивается во время холодных стадий, поэтому этот индикатор не может однозначно свидетельствовать об условиях окружающей среды.

Также были рассчитаны гидролизатный (2) и алюмокремниевый (3) модули, приведенные на рисунке 3, по формулам:

$$ГМ = \frac{Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO}{SiO_2} \quad (2)$$

$$АМ = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} \quad (3)$$

Гидролизатный модуль позволяет при изучении терригенных и глинистых отложений разделять породы, содержащие продукты гидролиза (оксиды алюминия, железа, титана), и кремнезем. Чем выше значение ГМ, тем более глубокое выветривание претерпевают породы источников сноса, а более низкие значения указывают на более зрелые осадочные породы. Алюмосиликатный модуль также показывает степень зрелости осадочных отложений [4].

В нашем случае относительное понижение значений CIA в слое 8 — 9 м совпадает с повышенными значениями гидролизатного модуля, что может указывать на преобладание процессов физического выветривания над процессами химического выветривания в происхождении материала осадка. Также в этом слое отмечено более высокое содержание железа и пониженные значения алюмокремниевого модуля. Противоположный ход АМ и ГМ, для которых часто характерна положительная корреляция, связан с тем, что отложения бедны глиноземом, но обогащены железом.

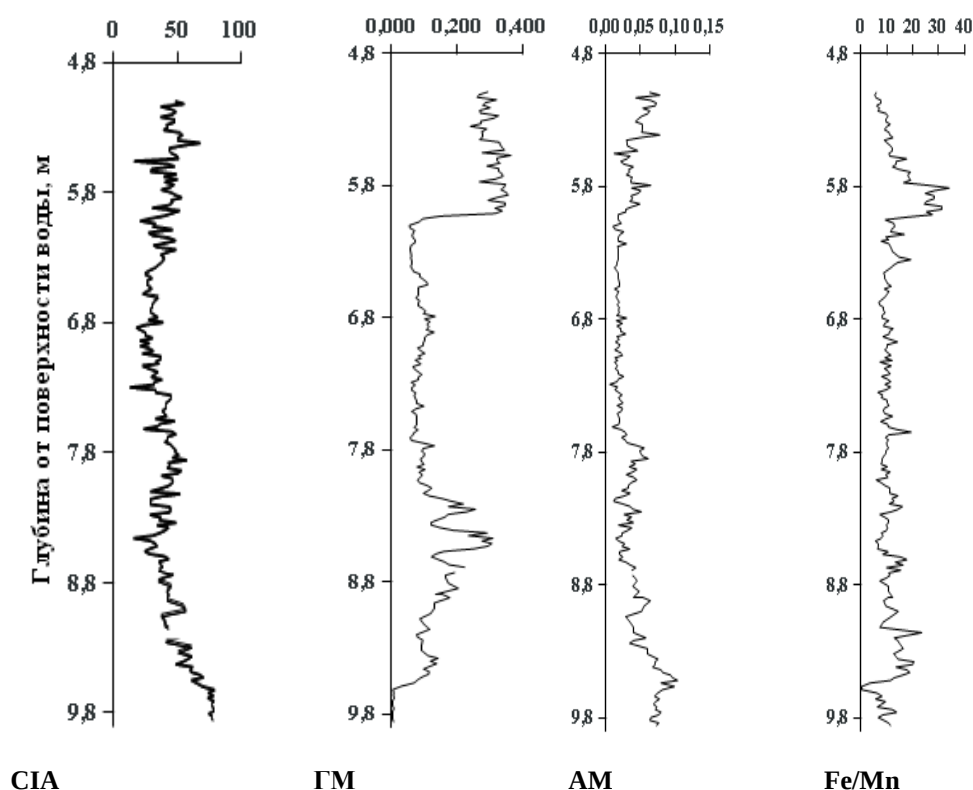


Рис. 3. Геохимические индикаторы условий осадконакопления оз. Среднее Суздальское

В слое 6 — 8 м содержание железа и марганца относительно низкое, а содержание органического углерода растет. Расхождение растворенного в воде кислорода на окисление органического вещества может привести к восстановительным условиям среды, при которых и железо, и марганец переходят в растворенную форму. Для марганца и железа коэффициенты корреляции с ППП по всей гиттиевой части колонки равны -0,48 и -0,49 соответственно. Скорее всего, лишь небольшая часть железа и марганца осаждается с органическим веществом, в то же время рост поступления органического вещества в озеро способствует изменению окислительно-восстановительных обстановок, и, следовательно, увеличению растворимости Mn и Fe, что и приводит к отсутствию наблюдаемых общих для всего периода осадконакопления закономерностей.

В верхнем слое 6,0 — 4,98 м отмечено достаточно резкое увеличение содержания железа. Это сопровождается также и увеличением содержания некоторых сидерофильных эле-

ментов, таких как Co, а также серы и халькофильных элементов — Pb, Cu, Zn. В этом слое отмечена положительная корреляция между гидролизатным модулем и алюмокремниевым модулем ($ГМ > 35$, что позволяет классифицировать этот слой как гидролизатные породы [4]).

Содержание железа остается высоким, однако соотношение Fe/Mn в этом слое постепенно уменьшается к поверхности. Изменение этого показателя связывается с изменением щелочности среды [7] (на границе 6,0 м мы можем предполагать восстановительные условия, и марганец, для которого характерна высокая подвижность, постепенно мигрирует вверх — его концентрация возрастает ближе к поверхности). Это согласуется с уменьшением концентрации органического вещества (в этом слое коэффициент корреляции содержания марганца и ППП — 0,89).

В верхних 4 см гиттии отмечена слоистость по цвету: наблюдаются слои темно-бурого и черного цвета мощностью около 3 мм.

В поверхностном слое донных отложений оз. Среднего Суздальского рассчитаны отношения концентрации к кларку осадочных пород [8] следующих элементов (КК): Mn — 15,7, S — 11,2, Co — 1,5, Ni — 0,1, Cu — 0,8, Sr — 0,1, Ba — 3,0, V — 0,2, Zn — 2,9, Pb — 8,2. Для элементов, имеющих повышенные КК, относительно высокие концентрации наблюдаются во всем верхнем слое 6,0 — 4,98 м, таким образом, они скорее всего связаны с особенностями осадконакопления в данный период.

Заключение

На основе геохимических исследований были выявлены отдельные периоды в формировании донных отложений оз. Среднего Суздальского, связанные с изменением физико-химических условий осадконакопления. Чтобы выявить закономерности в накоплении определенных элементов в известных условиях, в дальнейшем планируется рассмотреть всю систему Суздальских озер в целом и верифицировать полученные результаты по другим показателям (палинологическим, диатомовым и др.), сопоставив отличающиеся периоды осадконакопления с изменением климатических условий и уровня антропогенной нагрузки.

Библиографический список

1. Сапелко Т. В. Диагностика антропогенных изменений озёрных экосистем европейской части России по палеолимнологическим данным / Т. В. Сапелко, Н. В. Игнатъева, Д. Д. Кузнецов, А. В. Лудикова, А. В. Терехов, Н. Ю. Корнеевкова, М. А. Гусева, К. В. Шеманаев // Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем: материалы III Международной конференции 23-27 октября 2017 г. в г. Санкт-Петербурге. — СПб, 2017. — С. 279–283.
2. М-02-0203-09. Методика выполнения измерений массовой доли натрия, кремния, кальция, титана, ванадия, хрома, бария, марганца, железа, никеля, меди, цинка, стронция, свинца, циркония, молибдена, алюминия, магния в порошковых пробах почв и донных отложений рентгеноспектральным методом с применением энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров типа EDX фирмы Shimadzu. — СПб : ООО "Аналит", 2009. — 18 с.
3. Мартынова М. В. Железо и марганец в пресноводных отложениях. Монография / Отв. ред. д.г.н. Мартынова М. В. — М., 2014. — 215 с.
4. Интерпретация геохимических данных: Учебное пособие / И. В. Складов и др.; под. ред. Е. В. Складова. — М. : Интернет Инжиниринг, 2001. — 288 с.
5. Кулькова М. А. Методы прикладных палеоландшафтных геохимических исследований: Учебное пособие для геоэкологических, геохимических специальностей вузов / М. А. Кулькова. — СПб. : Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2012. — 152 с.
6. Минюк П. С. Геохимические индикаторы седиментационных и постседиментационных событий в озерах Северо-Востока России / П. С. Минюк, В. Я. Бордохоев // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории. Материалы VII Всероссийского литологического совещания (Новосибирск, 28–31 октября 2013 г.). В 3 т. — Новосибирск: ИНГ СО РАН, 2013. — Т. II. — 422 с.

7. Краускопф К. Б. Разделение марганца и железа в осадочном процессе / К. Б. Краускопф // Геохимия литогенеза. – М.: ИЛ, 1963. – С. 294 – 339.
8. Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Сает, Б. А. Ревич, Е. П. Янин и др. – М.: Недра, 1990. – 335 с.



УДК 550.837

В.А. Давыдов¹

ДВУХМЕРНАЯ ИНВЕРСИЯ ДИСТАНЦИОННЫХ ИНДУКЦИОННЫХ ЗОНДИРОВАНИЙ*

Аннотация. Предложен способ интерпретации дистанционных индукционных зондирований с помощью программ двухмерной инверсии, разработанных для геотомографии. Основной целью работы является проверка корректности используемого алгоритма обработки. Сопоставление результатов двухмерной инверсии индукционных зондирований с имеющейся геолого-геофизической информацией показало хорошую сходимость разрезов, что подтверждает правильность применяемой технологии.

Ключевые слова. Вертикальный магнитный диполь, электромагнитные зондирования, инверсия, геоэлектрический разрез.

Об авторе:

¹ Кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геофизики им. Ю.П. Булашевича УрО РАН, г. Екатеринбург, davyde@yandex.ru

V.A. Davydov

TWO-DIMENSIONAL INVERSION OF REMOTE INDUCTION SOUNDING

Abstract. The way of interpretation remote induction sounding by means of the programs of two-dimensional inversion developed for a geotomography is offered. An operation main objective is check of a correctness of used processing algorithm. Comparison of results of two-dimensional inversion induction sounding with the available geologic-geophysical information has shown good convergence of the cross-sections that proves applied technology.

Keywords. Vertical magnetic dipole, electromagnetic sounding, inversion, geoelectric section.

Введение

На протяжении всего развития индукционных методов зондирований делались попытки разработки надежной технологии проведения работ и обработки получаемых данных, наподобие вертикальных электрических зондирований (ВЭЗ). Оптимальное решение пока не

* Работа выполнена при частичной поддержке проекта фундаментальных исследований №18-5-5-38 комплексной программы УрО РАН.

найдено из-за общей сложности теории электромагнитных методов и большого разнообразия способов возбуждения и измерения переменных электрических и магнитных полей. Кроме того, слабое развитие индукционных зондирований с использованием гармонических источников связано с отсутствием серийно выпускающихся приборов. В советские времена на разработке и изготовлении аппаратуры для электроразведки переменными полями специализировалось НПО «Сибцветметавтоматика» (г. Красноярск), где производились такие приборы, как АЭММ, ФАГР, ДЭМП, в различных модификациях [1]. В Институте геофизики УрО РАН (ранее ИГФ УНЦ АН СССР) малыми сериями выпускалась аппаратура частотных зондирований АЧЗ-78 [2], а позже – высокочастотные индукционные комплекты для малоглубинных исследований МЧЗ-8 [3]. Впоследствии производство приборов было почти полностью прекращено и научные работы в этом направлении проводились с помощью сохранившихся образцов старой советской аппаратуры и немногочисленных новых экспериментальных приборов. В плане обработки результатов дистанционных (геометрических) индукционных зондирований также существуют трудности. Для одномерной (1D) количественной интерпретации электромагнитных зондирований в ИГФ УрО РАН был разработан пакет программ EMRACK [4], работающий в среде MS-DOS. По ряду причин перевод программного обеспечения на платформу Windows не состоялся. Других реально применяемых на практике программ интерпретации дистанционных индукционных зондирований (ДИЗ) не имеется. В связи с этим вопрос с количественной обработкой данных индукционных методов остается актуальным, учитывая повышение спроса на малоглубинную электроразведку в сфере инженерных изысканий. В настоящее время достаточно активно развиваются геотомографические исследования с использованием различных электрических установок, в том числе бесконтактных. Для электротомографии хорошо развиты способы двухмерной (2D) инверсии на основе метода наименьших квадратов (МНК) с нелинейной оптимизацией [5]. Наиболее распространенным программным обеспечением, базирующемся на МНК, является Res2dinv (Geotomo Software, Малайзия). Двумерная модель, используемая этой программой, делит полупространство на ряд прямоугольных блоков. Главной целью программы является определение сопротивлений этих блоков, дающих псевдоразрез кажущихся сопротивлений, совпадающий с практическими наблюдениями. Чтобы использовать опробованный способ томографического расчета для разных вариантов электромагнитных зондирований, были разработаны специальные процедуры преобразования данных в формат Res2dinv. Это позволило проводить двухмерную инверсию, в том числе ДИЗ с построением геоэлектрических 2D-разрезов. Целью представленной работы является проверка корректности применения алгоритма геотомографической обработки для интерпретации индукционных зондирований. К основным задачам относится сравнение 2D-разрезов ДИЗ с результатами других геофизических методов и бурения.

1. Методика исследований

Дистанционные индукционные зондирования выполнялись аппаратурой ДЭМП-СЧ (НПО «Сибцветметавтоматика», г.Красноярск), МЧЗ-10 и МЧЗ-8 (ИГФ УрО РАН, г.Екатеринбург) по отработанной ранее методике работ [6]. Переменное поле генерировалось вертикальным

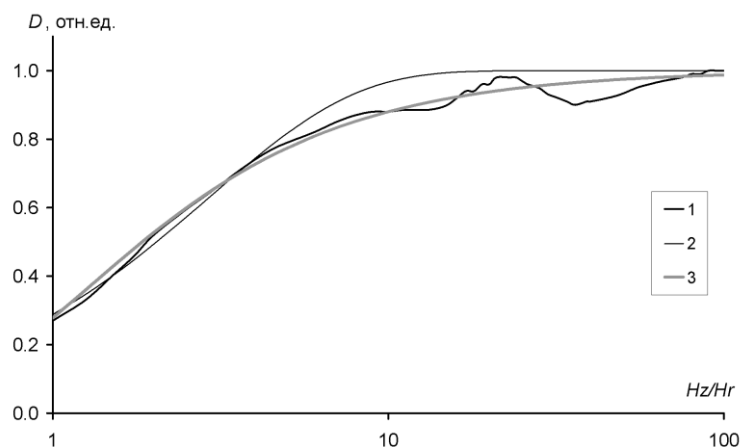


Рис. 1. Графики нормирующего параметра D для однородного полупространства: 1) теоретическая зависимость; 2) аппроксимация теоретической зависимости, используемая в ранних работах; 3) более точная современная аппроксимация

магнитным диполем (ВМД), измерялись модули двух ортогональных магнитных составляющих – H_z и H_r . Точки зондирования располагались по профилю через 20 м, при этом приемник оставался на месте, а генератор последовательно относился на расстояние (r) от 5 до 100 м по линии профиля с переменным шагом. Наблюдения выполнялись на фиксированных частотах (f) в диапазоне от 10 до 80 кГц. Ранее проведенные работы показали, что результаты индукционных зондирований на данных частотах соизмеримы с результатами работ на постоянном токе при условии малых значений электромагнитного параметра $P = |k|r < 2.5$, где k – волновое число. Это требование выполняется, когда вертикальная магнитная компонента сигнала как минимум в полтора раза превышает горизонтальную. В противном случае (при $H_r \geq H_z$) результаты измерений браковались, поскольку не соответствовали условиям ближней зоны (зоны индукции), в которой работает метод ДИЗ. Кажущееся удельное электрическое сопротивление (УЭС) рассчитывалось с учетом зависимости от волнового параметра поля по видоизмененной формуле:

$$\rho_k = 2D \cdot f \cdot r^2 \cdot |H_z| / |H_r|,$$

где D – нормирующий параметр к низкочастотной асимптотике (рис. 1).

Нормирующий параметр D находится из зависимости отношений $|H_z| / |H_r|$ вертикального магнитного диполя от величины $\rho/r^2 \cdot f$ для однородного проводящего полупространства [7] (см. рис. 1, график 1). Теоретическая функция с достаточной точностью аппроксимируется простой формулой: $D \approx \exp(-1.28 / |H_z| / |H_r|)$ (см. рис. 1, график 3). Разработчиком программы ЕМРАСК Журавлевой Р.Б. [8] использовалось понятие эффективного удельного электрического сопротивления $\rho_{эф}$, для определения которого применялся точный подбор D с помощью полинома Лежандра. Затем по этим значениям проводилась одномерная количественная интерпретация индукционных зондирований. Для построения качественных разрезов эффективных сопротивлений нами ранее использовалось приближенное вычисление параметра: $D \approx 1 - \exp(-0.34 \cdot |H_z| / |H_r|)$ (см. рис. 1, график 2), при этом эффективная глубина зондирования принималась равной четверти разноса. Многочисленные практические работы по данной методике подтвердили ее правомерность и визуальную схожесть получаемых разрезов с результатами других геофизических методов и данными по бурению [9–11]. В текущих исследованиях кажущиеся УЭС вычислялись по более точной аппроксимирующей формуле, а затем преобразовывались по специально разработанному алгоритму в формат программ двухмерной инверсии для последующей количественной интерпретации.

В качестве сравнительного метода выступали вертикальные электрические зондирования, выполняемые комплектом аппаратуры ЭРА (НПП «Геологоразведка», г. Санкт-Петербург) по стандартной методике работ [12]. Использовалась симметричная 4-электродная установка Шлюмберже ($AMNB$) с выносом питающих электродов $AB/2$ на расстояния от 2 до 100 м с логарифмическим шагом. Измерения проводились при стабилизированном токе в питающей линии 20–50 мА на частоте 4.88 Гц. Расстояние между точками зондирований составляли от 10 до 25 метров. Для одномерной интерпретации ВЭЗ использовалась программа IPI2Win [13], при двухмерной инверсии применялись программы ZondRes2D [14] и Res2dinv [15].

2. Результаты работ

Комплексные электромагнитные зондирования выполнялись на множестве объектов в составе различных исследований. Для сравнительного анализа были выбраны результаты наиболее интересных работ из районов с отличающейся геологической обстановкой. Объединяет эти примеры хорошая геолого-геофизическая изученность территории и конкретных участков работ.

Контрольный геофизический полигон. Первые сравнительные исследования были проведены на контрольном полигоне Института геофизики УрО РАН. Полигон находится в Юго-Западном лесопарке г. Екатеринбурга на территории небольшого заброшенного золоторудного месторождения. Оруденение концентрируется в кварцевых жилах вблизи контакта двух интрузивных массивов – габбро и гранитов. Основной профиль пересекает тектоническое нарушение с зоной дробления и измененными породами, подвергшихся окварцеванию и ожелезнению. Изучаемый участок перекрыт слоем рыхлых отложений (5–10 м и более), состоящих из элювиально-делювиальных суглинков коры выветривания. На территории полигона пробурено четыре скважины глубиной от 12 до 60 метров. При геофизическом обследовании полигона применялась гравимагнитная съемка, малоглубинная сейсморазведка, радиометрия и электроразведка. Электроразведочные работы выполнялись различными методами профилирования и зондирования, включающими ВЭЗ, ДИЗ, аудиоманнитотеллурические зондирования (АМТЗ), метод радиокомпарации и пеленгации (радиокип) и другие. Основной целью при изучении разрезов геофизическими методами являлось получение количественной информации о числе слоев, глубине их залегания и физических свойствах. В качестве исходных материалов для получения геологической модели контрольного профиля выступали графики гравитационного и магнитного полей, а также разрезы количественной интерпретации сейсморазведки и электроразведки.

Результаты одномерной интерпретации ВЭЗ указывают на преимущественно двухслойное строение геоэлектрического разреза, состоящего из высокоомного основания и низкоомных покрывающих отложений. С появлением программ двумерной инверсии данных появилась возможность провести количественную интерпретацию электроразведочных данных в присутствии существенной неоднородности разреза. 2D-инверсия ВЭЗ и ДИЗ позволяет более наглядно увидеть характер изменений физических свойств по вертикали (рис. 2).

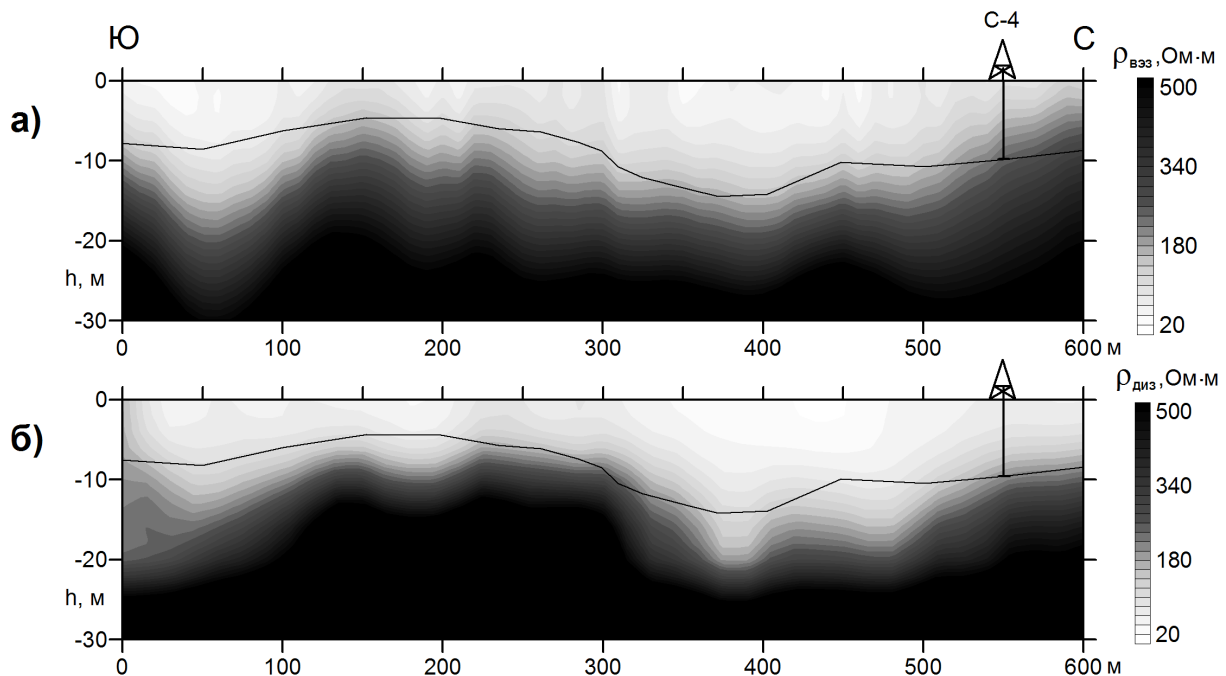


Рис. 2. Геоэлектрические разрезы на контрольном профиле Института геофизики УрО РАН.
а) 2D-разрез ВЭЗ; б) 2D-разрез ДИЗ ($f = 10$ кГц). Линией показана граница коренных пород, выделенная по результатам одномерной интерпретации ВЭЗ

На полученных разрезах хорошо выделяются основные черты геологического строения: так, положение глубинного разлома с зоной дробления в районе отметок 340–500 м и

области трещиноватости в габбро (0–100 м) отмечается депрессиями пониженных значений сопротивлений на 2D-разрезах обоих видов. Данные аномалии пониженных сопротивлений свидетельствуют об известной обводненности этих зон, а в районе отметки 500 м недалеко от профиля имеется гидрогеологическая скважина для мониторинговых наблюдений за подземными водами. Следует отметить, что мощность рыхлых отложений, определенная по ВЭЗ и другим геофизическим методам, хорошо согласуется с количественными результатами ДИЗ. Скважина, пробуренная на отметке 550 м, показала глубину до коренных пород в 9.5 метров и подтверждает правильность количественной интерпретации.

Несущественные различия двухмерных геоэлектрических разрезов ВЭЗ и ДИЗ указывают на оптимальность электромагнитных измерений на профиле как на постоянном, так и на переменном токе. Исходя из физических принципов методов, разница может быть более значительна. Кондуктивные методы, такие, как ВЭЗ, более пригодны в проводящих средах и обладают слабой контрастностью в отношении высокоомных пород, являющихся изолятором для электрического тока. В отличие от них индукционные методы, например, ДИЗ, эффективно работают в изоляторах. Таким образом, результаты количественной интерпретации ВЭЗ более точны для низкоомных рыхлых образований, а геоэлектрический разрез ДИЗ более достоверен в отношении высокоомных коренных пород.

Сухоложско-Каменская депрессия. Геофизические работы проводились при изучении закарстованности территории площадки жилищного строительства. Участок изысканий находится на восточном склоне Среднего Урала, в полосе развития ниже-каменноугольных известняков. По результатам бурения инженерно-геологических скважин выяснено, что строительная площадка располагается в погребенной долине ручья бассейна р. Пышма. В основании разреза залегают известняки, затем следуют песчанистые аллювиальные отложения, перекрываемые делювиальными суглинками. Комплекс исследований включал изучение площади методом дипольного электромагнитного профилирования (ДЭМП), а также ВЭЗ, ДИЗ и сейсморазведку методом преломленных волн (МПВ) по отдельным профилям. Электропрофилирование проводилось на частоте 40 кГц с фиксированным разномом в 20 метров с помощью аппаратуры ДЭМП-СЧ, используемой и для проведения индукционных зондирований. Объект показал удачный пример комплексирования геофизических методов. Палеодолина в виде линейно-вытянутой структуры хорошо выделилась в плане по результатам ДЭМП. Параметрический геофизический профиль был размечен по буровой линии, располагающейся поперек погребенной долины. Вертикальные электрические зондирования определили двухслойный характер геоэлектрического разреза: верхний слой с УЭС 20–30 Ом·м соответствует суглинкам, сопротивление второго слоя (80–120 Ом·м) оказалось эквивалентным для аллювиальных песков и коренных пород. Как следствие этому, разрез кажущихся сопротивлений ДИЗ оказался настолько малоконтрастным, что на нем почти не выделялась депрессия, связанная с палеоруслом. После двухмерной инверсии результатов индукционных зондирований погребенное русло ручья стало выглядеть более наглядным (рис. 3).

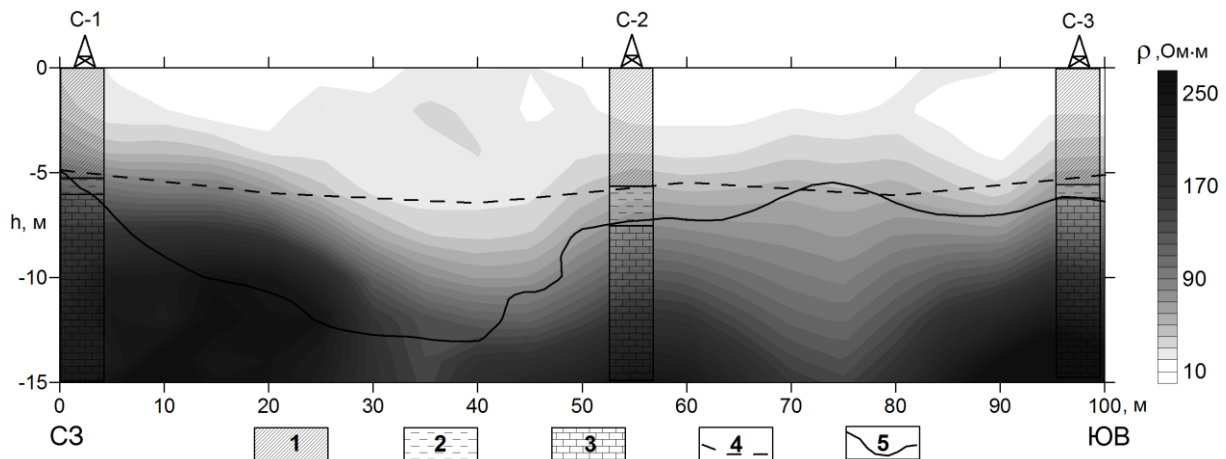


Рис. 3. Геоэлектрический 2D-разрез ДИЗ по профилю, пересекающему погребенную долину ручья. Условные обозначения: 1) суглинок делювиальный; 2) аллювиальные отложения (песок); 3) известняк выветрелый; 4) геоэлектрическая граница по результатам одномерной интерпретации ВЭЗ; 5) сейсмическая граница по данным МПВ

С помощью сейсморазведки удалось выделить преломляющую границу, уверенно коррелирующую с поверхностью коренных пород, определенной по данным бурения (см. рис. 3б). С учетом полученных геофизических границ была определена мощность аллювиального горизонта. Таким образом, выделить русловые отложения погребенного ручья удалось только благодаря применению двух методов, основанных на изучении различных физических свойств горных пород. Индукционные зондирования дополняют полученные результаты: по форме геоэлектрический разрез ДИЗ в основном близок к ВЭЗ, однако в районе палеорула присутствует характерная "воронка" пониженных сопротивлений (10–50 м). Благодаря этому отличию электрических сопротивлений, полученных индукционным методом, от результатов электроразведки на постоянном токе стало возможным выделение палеодолины в плане. На основании комплексных исследований можно сказать, что индукционная электроразведка более контрастно характеризует элементы геологического разреза, чем зондирования на постоянном токе, но уступает в детальности сейсморазведке.

Шабровский гранодиоритовый массив. Инженерно-изыскательские работы под строительство производственной базы на территории Шабровского массива (Средний Урал) ставились с целью определения характера геологического разреза и глубины залегания кровли скальных грунтов. В составе изысканий выполнялось колонковое бурение скважин в местах, куда могла подъехать буровая (УРБ-2А-2) на базе ЗИЛ-131, и индукционные зондирования ($f = 80 \text{ кГц}$) по нескольким профилям для увеличения детальности и покрытия всей площади работ. Сопоставление результатов исследований было проведено на параметрическом профиле (рис. 4).

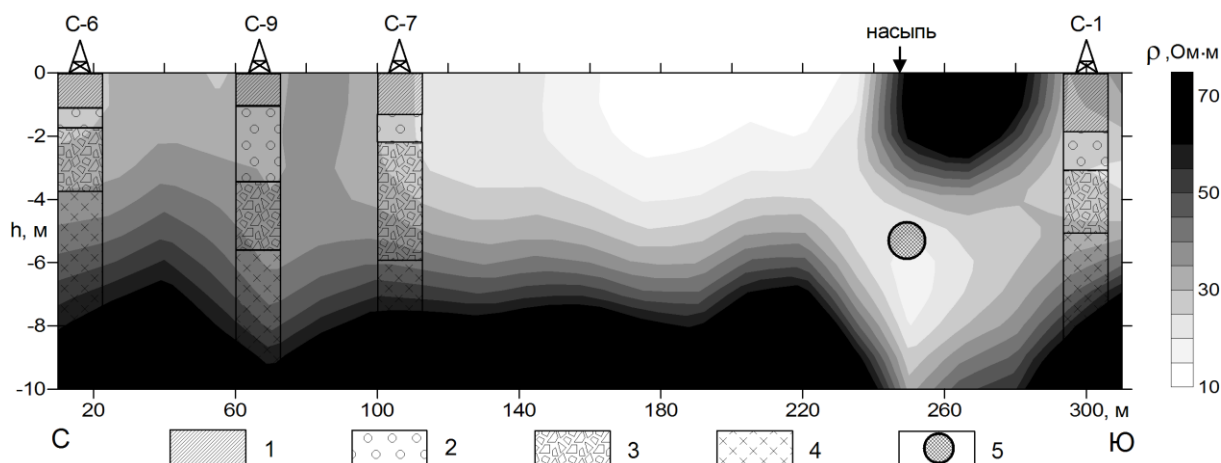


Рис. 4. Геоэлектрический 2D-разрез ДИЗ по профилю инженерных изысканий в пределах Шабровского гранодиоритового массива (Средний Урал).

Условные обозначения: 1) суглинок аллювиальный; 2) гравийно-галечные отложения; 3) древесва гранитов; 4) гранит выветрелый трещиноватый; 5) труба большого диаметра.

В целом геологический разрез достаточно однороден, без резких перепадов глубин залегания коренных пород. УЭС рыхлых отложений верхней части разреза довольно разнообразны: глины характеризуются сопротивлениями 10–15 Ом·м, для суглинков типичны значения 20–30 Ом·м, насыпные грунты могут достигать величин 50–70 Ом·м. Коренными породами основания разреза являются граниты Шабровского массива, из-за сильной трещиноватости и обводненности их удельные электрические сопротивления имеют невысокие значения (60–100 Ом·м). Низкоомная локальная аномалия, выявленная в районе насыпи (250 м) на глубине 5–6 метров, показательна для техногенных проводящих объектов типа металлических труб. На плане участка в этом месте располагается газопровод высокого давления. Влияние аномалии распространяется на 30 метров в обе стороны от центра насыпи, поэтому в данном интервале прямая корреляция изолиний с геологическим разрезом недействительна. По результатам сравнительного анализа кровле скальных грунтов на геоэлектрическом разрезе соответствует изолиния 40 Ом·м на глубине 4–6 метров. Найденная зависимость оказалась достаточно точной и подтвердилась в результате заверки при бурении дополнительных скважин.

3. Выводы

Выполненные исследования показали, что используемый способ интерпретации позволяет получать полноценные двухмерные геоэлектрические разрезы дистанционных индукционных зондирований. Сопоставление результатов двухмерной инверсии индукционных зондирований с имеющейся геолого-геофизической информацией показало хорошую сходимость построенных разрезов с реальной обстановкой, что подтверждает правильность применяемого алгоритма.

Использование ДИЗ позволяет повысить производительность электромагнитных методов исследований при малоглубинных поисково-разведочных и инженерно-геологических работах, особенно в зимний период.

Отмечено, что геоэлектрические разрезы, полученные на постоянном (ВЭЗ) и переменном токе (ДИЗ), выделяют различные геологические особенности. Для повышения информативности электромагнитных зондирований рекомендуется их комплексирование.

Библиографический список

1. Иголкин В.И., Хохлов М.Ф., Тронин О.А., Алешечкин А.М. Аппаратура электромагнитных (индуктивных) методов переменного гармонического тока и эффективность её применения в рудной и инженерной геологии. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2013. – 138 с.
2. Астраханцев Г. В. Индукционное зондирование при изучении контрастных по электропроводности сред. – Свердловск: УрО АН СССР, 1988. – 182 с.
3. Байдилов С.В., Человечков А.И. Аппаратура для высокочастотных индукционных зондирований МЧЗ–8 // Уральский Геофизический Вестник. № 1, 2011. – С. 4–8.
4. Журавлева Р.Б., Колесняк С.А. Пакет «ЕМРАСК» для решения прямых и обратных задач электроразведки с использованием стационарных и гармонических полей // Геоэлектрические исследования контрастных по электропроводности сред: Сб. науч. трудов. – Екатеринбург: Наука, Уральское отделение. 1996. С. 46–55.
5. Loke M.H., Barker R.D. Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-Newton method // Geophysical Prospecting. 1996. Vol. 44, pp. 131–152.
6. Титлинов В.С., Журавлева Р.Б. Технология дистанционных индуктивных зондирований. – Екатеринбург: УИФ «Наука», 1995. – 58 с.
7. Вешев А.В., Любцева Е.Ф., Леончиков В.М. Временное руководство по методу электромагнитного зондирования с вертикальным магнитным диполем. – Л.: ЛГУ, 1978. – 55 с.
8. Журавлева Р.Б., Самоделкина С.А., Бакаев В.П. К выбору интерпретационных параметров при дистанционном зондировании и профилировании с аппаратурой ДЭМП–СЧ // Российский геофизический журнал. № 2–4, 1994. – С. 67–70.
9. Давыдов В.А. Повышение эффективности геофизических методов при малоглубинных исследованиях // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геол.-мин. наук. – Екатеринбург: ИРА УТК, 2012. – 24 с.
10. Давыдов В.А., Бакаев В.П. Геофизика на россыпных месторождениях золота // Разведка и охрана недр. № 4, 2012. – С. 41–47.
11. Davydov V.A., Baidikov S.V., Gorshkov V.Y., Malikov A.V. Geophysics Methods in Electrometric Assessment of Dams // Power Technology and Engineering. July 2016, Volume 50, [Issue 2](#), pp. 168–175.
12. Инструкция по электроразведке. – Л.: Недра, 1984. – 352 с.
13. Бобачев А.А., Модин И.Н., Шевнин В.А. Программа IPI2Win / Руководство пользователя. – М.: МГУ, 2003. – 25 с.
14. Каминский А.Е. Программа двумерной интерпретации данных метода сопротивлений и вызванной поляризации (наземный, скважинный и акваторный варианты) / ZondRes2D. – СПб: Zond Software, 2010. – 80 с.
15. Manual Res2dinv. Rapid 2D Resistivity & IP inversion using the least-squares method. Penang, Malaysia: Geotomo Software, 2004. – 130 p.



УДК 549:552.16

А. С. Девятярова^{^1}

МЕРВИНИТ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МРАМОРОВ КОНТАКТОВОГО ОРЕОЛА НА Р. КОЧУМДЕК*

Аннотация. Детально охарактеризован редкий ортосиликат Са и Мд – мервинит из высокотемпературных мраморов контактового ореола на р. Кочумдек. В ходе комплексных исследований с применением широкого спектра аналитических методов были определены минеральные ассоциации, особенности его морфологии и химического состава, а также условия образования и реакции распада.

Ключевые слова: мервинит, контактовый метаморфизм, спуррит-мервинитовая фация.

Об авторах:

^{^1} Магистрант, Новосибирский Государственный Университет, инженер, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, devjatijarva-anna@rambler.ru

A. S. Devyatiyarova

MERWINITE FROM HIGH-TEMPERATURE MARBLES OF CONTACT AUREOLE ON THE KOCHUMDEK RIVER

Abstract. *The rare orthosilicate Ca and Mg-merwinite from high-temperature marbles of the contact aureole on the Kochumdek river (East Siberia) has been studied. Mineral morphology, chemistry and crystal zonality as well as mineral assemblages have been characterized in details. Mineral-forming conditions, including retrograde carbonation and decomposition reactions have been reconstructed.*

Keywords: *merwinite, contact metamorphism, spurrite-merwinite facies.*

Введение

Устойчивый интерес к породам высокотемпературных контактовых ореолов обусловлен тем, что ряд проблем, принципиальных для развития метаморфической петрологии, до сих пор остается нерешенным. К их числу относятся оценка пиковых параметров метаморфизма, длительность его прогрессивного и ретроградного этапов, а также подвижность макро- и микроэлементов [1–4]. Многие редкие минералы-индикаторы этого типа метаморфизма не охарактеризованы с использованием современных техник. К их числу принадлежит ортосиликат Са и Mg – мервинит. Одним из районов его распространения являются зоны высокотемпературных контактов сибирских траппов с карбонатными толщами. Цель данной работы – охарактеризовать условия нахождения, ассоциации, морфологические особенности, химический состав и продукты изменения мервинита из контактового ореола на р. Кочумдек (правый приток р. Подкаменной Тунгуски).

1. Краткие сведения о геологии района

Геологическое строение правобережья р. Подкаменная Тунгуска в среднем ее течении (включая бассейн р. Кочумдек) характеризуют листы карт серии Р-46 и пояснительные записки к ним [5–7]. Территория, главным образом, сложена палеозойскими осадочными породами (О – Р), траппами кузьмовского комплекса (T_1) и четвертичными ледниковыми отложениями. Осадочные толщи залегают моноклинально и падают (под углами, измеряющимися минутами) к центру Тунгусской синеклизы. Отложения лландоверского яруса (S_{1ln} , мощностью до 140 м) занимают наибольшие площади. В пределах кочумдекского блока внедрение силлов происходило как внутри силурийской толщи, так и на уровне ее границы с осадками ордовика.

Контактный ореол расположен на правом берегу р. Кочумдек ($62^{\circ}27'54,59''$ с.ш., $91^{\circ}55'42,99''$ в.д.; высота над уровнем моря – 107 м). Метаморфизм вызван термическим воздействием одного из трапповых тел кузьмовского комплекса на вышележащую толщу карбонатных осадков Кочумдекской свиты ($S_1kč$) [1, 2, 8, 9]. Суммарная мощность осадков, залегавших над данным трапповым телом на момент его внедрения составляла ~ 700 м, что отвечает давлению ~ 0.2 кбар. На отрезке ~ 16–17 км от устья русло р. Кочумдек выработано до ундулирующей кровли силла, пологие поднятия которой образуют на реке пороги, а в провесах сохранились метаморфизованные мергелистые известняки. Спуррит-мервинитовые мраморы были обнаружены В.Ю. Колобовым в 1981 г. в северной части ореола. Они обнажаются при низком уровне воды в реке в береговом уступе в полосе ~ 150 м и мощностью ~ 30 см. Ниже располагается 20 – 30 см зона дресвяника, под которой непосредственно залегает трапп.

2. Метаморфические породы (спуррит-мервинитовые мраморы)

Мраморы Кочумдека – это плотные породы, в минимальной степени затронутые процессами вторичной гидратации. Они обладают грубополосчатой текстурой, заданной первичной литологической неоднородностью мергелистых известняков. Соотношение между силикатными и карбонатными прослоями в среднем составляет 1:3. Эти мраморы отличаются необычно крупными для контактово-метаморфических образований размерами минеральных индивидов (0.5 – 5 мм). В образцах приконтактной зоны доминируют кальцит, спуррит и мелилит, богатый геленитовым миналом ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). Характерно зональное строение силикатных прослоев, где мелилит сосредоточен в центре, а спуррит – на периферии. В кальцитовых прослоях рассеяны мелкие короткопризматические кристаллы мелилита и зерна мервинита. Перовскит равномерно распределен в объеме породы, тогда как сульфидная минерализация сосредоточена внутри силикатных прослоев и на их границах. Количество мервинита варьирует от единичных включений до 10 – 17 %. Монтичеллит наиболее обычен в составе симплектитов со спурритом, реже – с куспидином. Крупные самостоятельные зерна монтичеллит образует только в единичных образцах, где его суммарное количество не превышает 10 % (рис. 1–4).

Изученные мраморы возникли по осадкам одного горизонта и однотипны по химическому составу. Их различия главным образом определяет соотношение между карбонатным и силикатным материалом протолита (в мас. %): $\text{CaO} = 50.72 - 53.67$, $\text{SiO}_2 = 7.62 - 21.18$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.45 - 6.51$. Величина ППП составляет 12.23 – 32.28 мас. %, преобладает CO_2 . Концентрации $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}} = 1.81 - 3.45$ мас. % и $\text{MgO} = 1.17 - 2.63$ мас. % низкие, а содержание серы, напротив, высокое ($\text{SO}_3 = 0.93 - 1.99$ мас. %). Прочие компоненты относятся к примесным (в мас. %): MnO , Na_2O , K_2O и P_2O_5 до 0.20.

3. Общие сведения о мервините

Мервинит (Mw) $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ ($P2_1/a$) – чрезвычайно редкий ортосиликат Ca и Mg, обладающий плотноупакованной структурой (3.33 г/см^3). Минерал устойчив при $T = 800 - 1400^\circ\text{C}$ в широком диапазоне давлений (вплоть до мантийных). Впервые он был обнаружен в контактово-метаморфических мраморах Крестмор (Калифорния, США) [10] в ассоциации с геленитом, спурритом ($\text{Spru} - \text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{CO}_3)$) и монтичеллитом ($\text{Mtc} - \text{CaMg}[\text{SiO}_4]$) (табл. 1), которая и дала в дальнейшем название наиболее высокотемпературной и низкобарической спуррит-мервинитовой фации метаморфизма [1]. Минерал типичен для низкобарических ореолов, развитых по кремнисто-доломитовым известнякам [10–13]. Однако недавно включение мервинита было обнаружено в алмазе из россыпей Бразилии [14].

В мраморах минерал присутствует в виде самостоятельных зерен (обычно сдвойникованных) либо образует мелкие включения. При ретроградной карбонатизации распадается с образованием симплектитовых структур ($\text{Mtc} - \text{Spru}$). Участки пород, обогащенные мервинитом, часто подвергаются изменению и секутся прожилками вторичных брусита и периклаза, а сам мервинит замещается таумаситом ($\text{Ca}_3(\text{SO}_4)[\text{Si}(\text{OH})_6](\text{CO}_3) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) [15]. Минерал бесцветный со стеклянным блеском и совершенной спайностью по (010), твердость ~ 6, удельный вес $3.2 - 3.3 \text{ г/см}^3$. Таблитчатые по (010) кристаллы редки. Обычны округлые зерна с характерным полисинтетическим двойникованием, размером до 3 мм, зернистые/сплошные массы или мелкие включения [15]. Мервинит хорошо диагностируется по высокому рельефу, умеренному двупреломлению и двойникам по (100).

Таблица 1

Природные проявления и ассоциации мервинита

Проявление Литер. источник	Геологическая ситуация	Ассоциация	Особенности мервинита
Крестмор (Crestmore) Калифорния, США [10]	Контакт доломитов и гранитов	Кальцит, геленит, спуррит ± везувиан	Зерна со спурритовыми каймами на контакте с кальцитом. Полисинтетические двойники по (100) и (611). При изменении растрескивается.
Скафт Хилл (Scawt Hill), Северная Ирландия [11]	Контакт мела и долерита	Кальцит, спуррит, геленит, шпинель ± ларнит	Кристаллы (до 3 мм), уплощенные по (010) полисинтетически сдвойникованные.
Килхоан (Kilchoan, Ardnurchan), Шотландия [12]	Контакт известняков с долеритом и дайкой кварцевого габбро	1. Кальцит, спуррит, акерманит, монтичеллит / ларнит, рустумит; 2. Гроссуляр, ларнит, спуррит ± везувиан	Включения
Импактный кратер (West Clearwater Lake), Канада [13]	Ксенолиты метаморфизованных известняков	1. Кальцит, брусит, спуррит ± перовскит, монтичеллит 2. Кальцит, спуррит, брусит	Включения (< 10 мкм) в кальците
Провинция Жуина (Juina), Бразилия [14]	Алмазы из россыпей	Алмаз, кальцит, оливин	Включения в центральной зоне роста алмаза.

Состав мервинита близок к идеальному, отклонение $Mg/(Ca + Mg)$ от стехиометричного (0.25) не превышает 0.01 даже для синтетических соединений [16], указывая на отсутствие твердых растворов $Ca_2[SiO_4] - Mg_2[SiO_4]$. Информации о составах природных мервинитов крайне мало; достоверно установлено только ограниченное замещение Mg на Fe^{2+} (табл. 2).

4. Мервинит из мраморов контактового ореола на р. Кочумдек

Мервинит – типичный минерал мраморов кочумдекского ореола. Он образует крупные самостоятельные зерна либо мелкие включения в спуррите и / или кальците. В первом случае его количество достигает 10 %, а во втором ≤ 1 %. Многие зерна мервинита псевдоморфно замещены $Spr - Mtc$ (или, реже, куспидин-монтичеллитовыми) симплектитам, иногда с сохранением его реликтов. Количества мервинита и монтичеллита в породах с симплектитам обратно пропорциональны (рис. 1, 2, 4).

Характерна постоянная ассоциация мервинита с кальцитом, спурритом и мелилитом ($Geh_{40.6} - 77.5Ak_{15.5} - 36.7Fe - Ak_{0.1} - 11.2Na - Mel_{0.0} - 11.3$). Наиболее высокотемпературные мраморы содержат единичные включения ранкинита ($Ca_3Si_2O_7$) либо бредигита ($Ca_7Mg[SiO_4]_4$). Для более низкотемпературных пород характерен первичный монтичеллит (крупные зерна и включения) и куспидин ($Csp - Ca_4Si_2O_7(F,OH)_2$) в составе симплектитов (рис. 1, 4).

Крупные зерна (> 400 мкм) мервинита с характерным полисинтетическим двойникованием (иногда по двум направлениям) редки (рис. 1). Они содержат немногочисленные включения мелилита (20 – 150 мкм) и перовскита ($CaTiO_3$, до 25 мкм), а также

единичные сростки монтичеллита с ранкинитом (до 50 мкм) (рис. 1 А). В мраморах преобладают крупные (> 500 мкм) пойкилитовые кристаллы мервинита (рис. 1 Б) с включениями мелилита (до 50 мкм) и реже, кальцита и спуррита. Обычны акцессории: перовскит, пирротин, расвумит (KFe_2S_3) и джерфшерит ($K_6(Fe,Cu,Ni)_{25}S_{26}Cl$). Границы мервинита со спурритом, кальцитом и мелилитом обычно ровные, иногда мервинит отделен от кальцита тонкой каймой спуррита (рис. 1 Б).

Зерна мервинита меньшего размера (100 – 300 мкм) имеют овальную форму, обычно монолитные. Они представляют собой включения, расположенные в крупных индивидах спуррита (> 500 – 600 мкм) (рис. 2 А) или на границах зерен кальцита. Редко в таких зернах наблюдаются полисинтетическое двойникование и присутствуют немногочисленные включения мелилита, спуррита и кальцита (рис. 2 Б).

В кочумдекских мраморах мервинит относится к числу минералов переменного состава. Содержания главных компонентов варьируют в следующих пределах (мас. %): $SiO_2 = 35.22 - 37.27$, $CaO = 48.85 - 50.98$, $MgO = 9.57 - 11.57$. Минерал постоянно содержит FeO (1.11 – 4.02 мас. %) и примеси (в мас. %): $MnO = 0.18 - 0.61$, $Na_2O = 0.13 - 0.34$ и $P_2O_5 = <0.1 - 0.37$ (табл. 2). Содержания $TiO_2 < 0.1$ мас. %, а K_2O и Al_2O_3 – ниже пределов их обнаружения. Магнезиальность мервинитов из кочумдекского ореола составляет 0.81 – 0.90. Между MgO и $(FeO + MnO)$ существует отрицательная корреляция (рис. 3), указывающая на наличие изоморфного замещения: $Mg \rightarrow Fe \rightarrow Mn$. Зерна мервинита часто зональные – содержание MgO растёт, а FeO , MnO , Na_2O и P_2O_5 снижается от центра к краю (табл. 2).

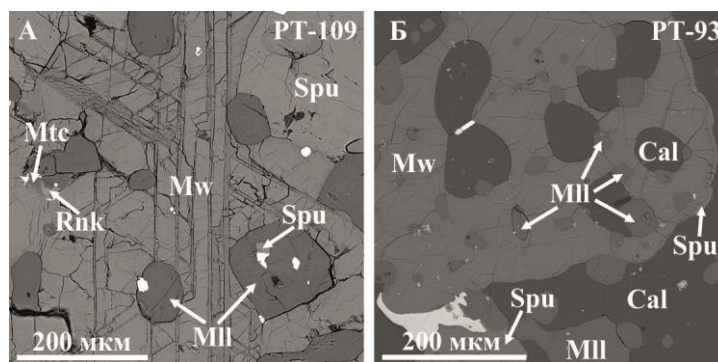


Рис. 1. А – Крупное двойникованное зерно мервинита (Mw) с включениями мелилита (Mll), спуррита (Spu), перовскита (Prv) и тонким сростком монтичеллита (Mtc) с ранкинитом (Rnk); Б – Крупный пойкилитовый кристалл мервинита (Mw) с тонкой каймой спуррита (Spu) и включениями мелилита (Mll) и кальцита (Cal)

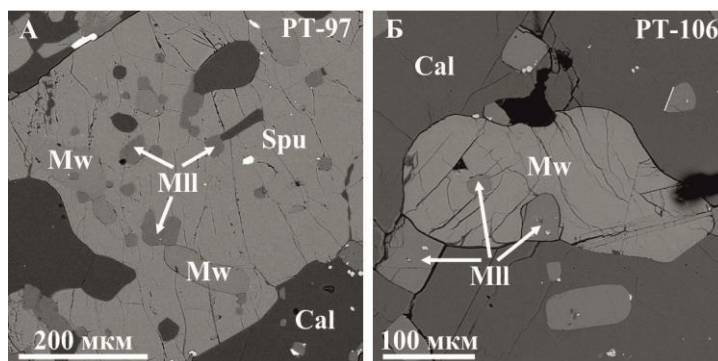


Рис. 2. Мелкие овальные включения мервинита (Mw): А – в спуррите (Spu); Б – в кальците (Cal) в парагенезисе с мелилитом (Mll), перовскитом (Prv) и сульфидами

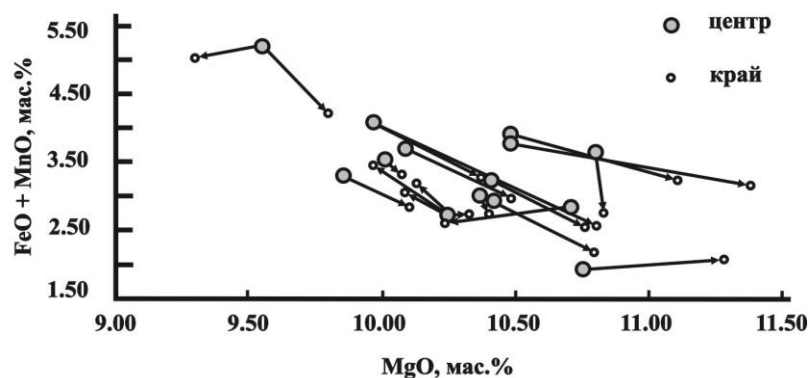


Рис. 3. Вариации содержаний MgO и $(FeO + MnO)$ в ядрах и каймах зерен мервинита

На ретроградной стадии мервинит распадается по реакции: $2\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2 + \text{CaCO}_3 = 2\text{CaMg}[\text{SiO}_4] + 2\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{CO}_3)$ [1, 3, 18].

Распад начинается с появления мелких включений (до 25 мкм) спуррита и более крупных монтичеллита внутри мервинита или на периферии его зерен. Развитые Mtc – Spu симплектитовые структуры представляют собой мелкозернистые агрегаты (от 100х200 до > 400х600 мкм) с характерным пластинчатым разрастанием. Иногда удается наблюдать отчетливую коррозионную границу между мервинитом и Csp – Mtc симплектитом (рис. 4). Валовые составы симплектитов, рассчитанные путем усреднения по площади, (в мас. %: $\text{SiO}_2 = 34.3$, $\text{CaO} = 50.5$, $\text{MgO} = 10.5$, $\text{FeO} = 3.9$, $\text{MnO} = 0.8$) близки к составу существующего с ними мервинита (в мас. %: $\text{SiO}_2 = 36.1$, $\text{CaO} = 49.5$, $\text{MgO} = 10.3$, $\text{FeO} = 2.8$, $\text{MnO} = 0.5$).

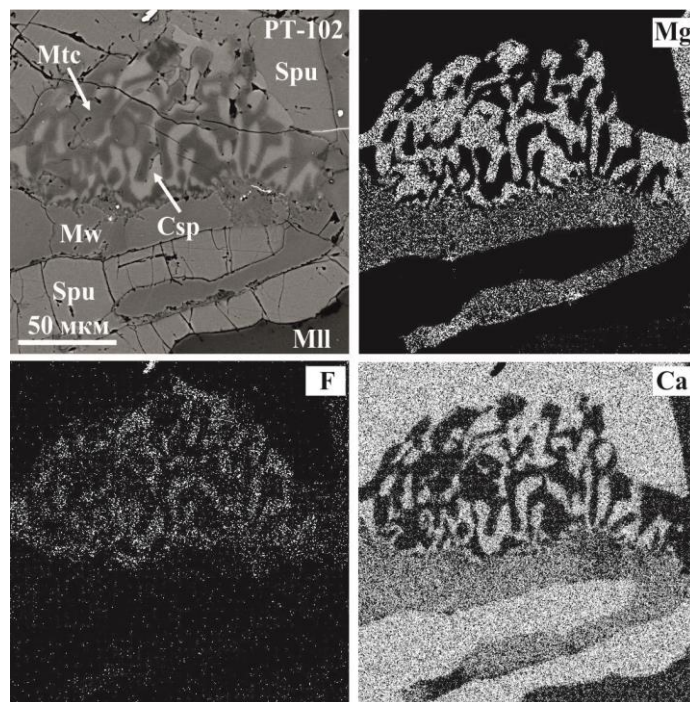


Рис. 4. Монтичеллит-куспидиновый (Mtc-Csp) симплектит по зерну мервинита (Mw). Фото в обратных рассеянных электронах (BSE) и в характеристическом излучении элементов: Mg, F, Ca

5. Заключение

Мервинит из контактового ореола на р. Кочумдек является породообразующим минералом наиболее высокотемпературной зоны мраморов ($T \geq 900^\circ\text{C}$, где он ассоциирует со спурритом, мелилитом, монтичеллитом, ранкинитом, бредигитом и перовскитом). Мраморы возникли при контактово-метаморфическом изменении мергелистых известняков над кровлей траппового тела.

Коэффициенты накопления Fe, Mn, Na, Al, Ti в мервините из ассоциации с минералами переменного состава (оцененные как $K_{\text{Элемент}} = [\text{C}]_{\text{Минерал}}/[\text{C}]_{\text{Порода}}$) составляют: $K_{\text{Fe}} \sim 1.4$; $K_{\text{Mn}} \sim 3$; $K_{\text{Na}} \sim 10$; $K_{\text{Al}} \leq 0.2$; $K_{\text{Ti}} \leq 0.1$. Для сравнения, соответствующие коэффициенты для прочих Ca-Mg силикатов составляют: мелилит – $K_{\text{Fe}} \sim K_{\text{Mn}} \sim 1.5$; $K_{\text{Na}} \sim 9$; $K_{\text{Al}} \sim 3.3$; $K_{\text{Ti}} \leq 0.1$; монтичеллит – $K_{\text{Fe}} \sim 4$; $K_{\text{Mn}} \sim 20$; $K_{\text{Na}} \sim 0.4$; $K_{\text{Al}} \ll 0.2$; $K_{\text{Ti}} \ll 0.1$; бредигит – $K_{\text{Fe}} \sim 0.5$; $K_{\text{Mn}} \sim 4$; $K_{\text{Na}} \sim 2.8$; $K_{\text{K}} \sim 2$; $K_{\text{Al}} \ll 0.2$; $K_{\text{Ti}} \ll 0.1$. Спуррит, в отличие от Ca-Mg силикатов, аккумулирует только фосфор ($K_{\text{P}} \sim 3$) и натрий ($K_{\text{Na}} \sim 2.5$). Таким образом, в высокотемпературных ореолах мервинит (наряду с мелилитом и монтичеллитом) также является минералом переменного состава ($\# \text{Mg} = 0.81 - 0.90$). Для него характерен ограниченный изоморфизм $\text{Mg} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Mn}$ и отчетливая зональность ($\text{Fe}_{\text{кайма}} < \text{Fe}_{\text{ядро}}$), свидетельствующая о росте этого минерала на прогрессивной стадии метаморфизма.

На ретроградной стадии, при снижении температуры, мервинит разлагается на Mg-Fe-Mn монтичеллит и Ca фазу (спуррит или куспидин). По оценкам Н.Н. Перцева [2], в кочумдекском ореоле температура начала этого процесса составляла 820°C , при $P_{\text{общ}} \approx 0.2$ кбар. Широкое развитие симплектитов и крупность слагающих их индивидов свидетельствует о том, что стадия высокотемпературной ретроградной карбонатизации в контактовом ореоле на р. Кочумдек была длительной.

Библиографический список

1. Ревердатто В.В. Фации контактового метаморфизма / В.В. Ревердатто. – М.: Недра, 1970. – 271 с.
2. Перцев Н.Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматоз карбонатных пород / Н.Н. Перцев. – М.: Наука, 1977. – 256 с.
3. Grapes R. Pyrometamorphism, 2nd edn / R. Grapes. – Berlin: Springer, 2011. – 365 p.
4. Kerrick D.M. Contact Metamorphism / D.M. Kerrick // *Reviews in Mineralogy*. – 1991. – V. 26. – 847 p.
5. Лунгерсгаузен Г.Ф. Геологическая карта СССР масштаба 1:200 000. / Г.Ф. Лунгерсгаузен, Н.Э. Шульц, Н.Н. Богданова, Г.Б. Дехтерев // Серия туруханская. – Лист Р-46–XIV. – М.: Госгеолтехиздат – 1959.
6. Порядин В.С. Государственная геологическая карта СССР масштаба 1: 200 000. / В.С. Порядин, Б.М. Струнин, А.В. Турчин, В.В. Комаров, Б.Ю. Файнер // Серия Туруханская. Лист Р-46–XIV. – Объяснительная записка. – М.: Красноярское территориальное геологическое управление. – 1977. – 82 с.
7. Алексеев В.Д. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:1 000 000 (третье поколение). / В.Д. Алексеев, В.А. Алясов, В.А. Бармин, Л.И. Белолипецкая, В.В. Божко, А.С. Варганов, В.Н. Егоров, А.С. Егоров, О.Д. Кажеева, Л.К. Качевский, В.А. Москалев, В.С. Певзнер, Н.М. Радюкевич, Н.Н. Румянцев, С.В. Сулова, Г.М. Шор // Серия Ангара-Енисейская. – Лист Р-46–Северо-Енисейский. – Объяснительная записка. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. – 2010. – 470 с.
8. Малич Н.С. О связи магматизма с тектоникой в бассейнах нижних течений рек Подкаменной Тунгуски и Бахты / Н.С. Малич, В.В. Григорьев // Материалы по геологии и полезным ископаемым Сибирской платформы. – ВСЕГЕИ, новая серия. – 1960. – Вып. 31. С. 10-37.
9. Ревердатто В.В. Проявления высокотемпературного контактового метаморфизма известняков в бассейне р. Подкаменной Тунгуски / В.В. Ревердатто // ДАН СССР. – 1964. – Т.155. – №1. – С. 104–107.
10. Larsen E.S. Merwinite, a new calcium magnesium orthosilicate from Crestmore, California / E.S. Larsen, W.F. Foshag // *American Mineralogist*. – 1921. – V.6. – №10. – P. 143–148.
11. Tilley C.E. On larnite (calcium orthosilicate, a new mineral) and its associated minerals from the limestone contact-zone of Scawt Hill, Co. Antrim / C.E. Tilley // *Mineralogical magazine*. – 1929. – V. XXII. – №. 125. – P. 77–86.
12. Agrel S.O. Polythermal metamorphism of limestone at Kilchoan, Ardmurchan / S.O. Agrel // *Mineralogical magazine*. – 1965. – V. 34. – №. 268. – P. 1–15.
13. Rosa D.F. A spurrite-, merwinite- and srebrodolskite-bearing skarn assemblage, West Clearwater Lake impact crater, Northern Quebec / D.F. Rosa, R.F. Martin // *Canadian Mineralogist*. – 2010. – V. 48. – P. 1519–1532.
14. Zedgenizov D.A. Merwinite in diamond from São Luiz, Brazil: A new mineral of the Ca-rich mantle environment / D.A. Zedgenizov, A. Shatskiy, A.L. Ragozin, H. Kagi, V.S. Shatskiy // *American Mineralogist*. – 2014. – V. 99 – P. 547–550.
15. Deer W.A. Rock forming minerals. 1 A, 2nd edn / W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman. – London, 1986. – 912 p.
16. Sharp Z.D. The heat capacity of a natural monticellite and phase equilibria in the system CaO–MgO–SiO₂–CO₂ / Z.D. Sharp, E.J. Essene, L.M. Anovitz, G.W. Metz, E.F. Westrum, J.B.S. Hemingway, J.W. Valley // *Geochemistry et Cosmochimica Acta*. – 1986. – V. 50 – P. 1475–1484.
17. Nawaz R. Optical orientation and twinning of merwinite, a restudy / R. Nawaz, J. Preston // *American Mineralogist*. – 1974. – V. 59 – P. 17–20.
18. Deer W.A. Rock forming minerals. 1 B, 2nd edn / W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman. – London, 1982. – 629 p.



Таблица 2

Представительные составы мервинита из спурритовых мраморов контактового ореола на р. Кочумдек (мас. %) в сравнении с литературными данными

Компо- нент	LLD	РТ – 102				РТ – 109		РТ – 93				РТ – 117		Литературные данные				
		Ц	К	К	К	Ц	К	Ц ₁	К ₁	Ц ₂	К ₂	Ц	К	[10]	[17]	[15]	[11]	[14]
SiO ₂	0.03	35.69	36.40	36.14	35.75	35.79	35.92	36.12	36.23	36.00	36.26	35.83	36.04	35.50	34.93	35.58	36.53	36.80
TiO ₂	0.03	0.04	н.п.о	н.п.о	0.03	н.п.о	н.п.о	0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	н.п.о	–	–	0.03	0.03	0.02
Al ₂ O ₃	0.03	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	0.66	0.13	0.35	0.03	0.10
FeO	0.06	3.65	2.04	2.32	2.93	2.88	2.47	3.31	2.64	2.83	2.20	2.61	2.48	1.34	–	0.36	0.25	2.32
MnO	0.06	0.43	0.18	0.23	0.33	0.42	0.37	0.39	0.34	0.41	0.35	0.40	0.36	–	–	0.02	–	0.04
MgO	0.04	9.97	11.52	10.80	10.38	9.86	10.10	10.09	10.49	10.41	10.76	10.67	10.75	11.62	12.56	12.34	12.18	11.70
CaO	0.03	49.67	48.85	50.05	49.71	49.90	50.17	49.52	49.59	49.68	49.83	49.35	49.60	49.96	50.65	50.69	51.37	47.90
Na ₂ O	0.07	0.25	0.17	0.18	0.22	0.20	0.17	0.23	0.19	0.20	0.22	0.18	0.16	–	–	–	–	0.24
K ₂ O	0.03	н.п.о	0.11	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	–	–	–	–	0.01
P ₂ O ₅	0.02	0.13	0.05	0.04	0.10	н.п.о	н.п.о	0.27	0.24	0.28	0.26	0.10	0.05	–	–	–	–	–
Сумма	–	99.83	99.33	99.76	99.44	99.04	99.20	99.96	99.77	99.86	99.90	99.17	99.45	99.08	98.66	99.88	100.39	99.13
Формула рассчитана на 8 атомов кислорода																		
Si	–	1.99	2.00	2.02	2.00	2.01	2.01	2.00	2.01	2.00	2.00	2.00	2.00	1.97	1.95	1.95	1.99	–
Fe	–	0.17	0.11	0.09	0.14	0.13	0.12	0.15	0.12	0.13	0.10	0.12	0.12	0.06	–	0.02	0.01	–
Mn	–	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	–	–	–	–	–
Mg	–	0.83	0.89	0.95	0.86	0.82	0.84	0.83	0.87	0.86	0.88	0.89	0.89	0.96	1.04	1.01	0.99	–
Ca	–	2.97	2.97	2.90	2.97	3.00	3.00	2.94	2.94	2.95	2.95	2.95	2.95	2.98	3.02	2.99	3.00	–
Na	–	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	–	–	–	–	–
P	–	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	–	–	–	–	–
Сумма	–	6.01	6.00	5.99	6.01	6.00	6.00	5.99	5.99	5.99	5.99	6.00	6.00	5.97	6.01	5.97	6.00	–
#Mg	–	0.81	0.88	0.90	0.85	0.84	0.86	0.83	0.86	0.85	0.88	0.86	0.87	0.94	1.00	0.98	0.99	–

Примечание: Данные получены на микрозондовом анализаторе. Al, Ti, K – 0.00 ф.е; #Mg = Mg/(Mg + Fe + Mn); LLD – предел обнаружения; н.п.о – ниже предела обнаружения; ц – центр, к – край. Минеральные ассоциации: РТ – 102, РТ – 109 – ранкинит – мервинит – монтичеллит – мелилит – спуррит – кальцит (± куспидин, бредигит); РТ – 93 – мервинит – монтичеллит – мелилит – спуррит – кальцит (± бредигит, куспидин); РТ – 117 – мервинит – мелилит – спуррит – кальцит (± куспидин)

УДК 552.5 : 549.08

А. С. Девятярова^{^1}, *Э.В. Сокол*^{^2}, *С.А. Новикова*^{^3}, *С.Н. Кох*^{^4}, *М.В. Кириллов*^{^5},
П.В. Хворов^{^6}, *Е.В. Белогуб*^{^7}, *И.Н. Гусаков*^{^8}

ШЛИХО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫБРОСОВ ГРЯЗЕ- ВЫХ ВУЛКАНОВ КЕРЧЕНСКО-ТАМАНСКОГО РЕГИОНА *

Аннотация. В составе илиховых фракций из выбросов грязевых вулканов Керченско-Таманского региона обнаружено более 40 минералов. Они образуют 3 типоморфные ассоциации: (1) метаморфические силикаты и оксиды с признаками дальнего переноса, (2) аутигенные сульфиды Fe ($\pm$ Zn, Cu, Hg, Ag) и Ca-Mg-Fe-Mn карбонаты, (3) (окси) гидроксиды Fe и сульфаты.

Ключевые слова: грязевый вулканизм, Керченско-Таманская провинция, майкопская толща.

Об авторах:

^{^1} магистрант, Новосибирский Государственный Университет, инженер, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, devyatjarva-anna@rambler.ru

^{^2} доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, sokol@igm.nsc.ru

^{^3} кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, sa_novikova@inbox.ru

^{^4} кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, zateeva@igm.nsc.ru

^{^5} кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, kirillovm@ngs.ru

^{^6} кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт Минералогии УрО РАН, г. Миасс, khvorov@mineralogy.ru

^{^7} доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, belogub@mineralogy.ru

^{^8} Главный геолог, ООО "Поиск", г. Сочи, geotaman@mail.ru

*A.S. Devyatjarova, E.V. Sokol, S.A. Novikova, S.N. Kokh, M.V. Kirillov, P.V. Khvorov,
E.V. Belogub, I.N. Gusakov*

MINERALOGICAL ANALYSES OF HEAVY FRACTIONS FROM THE MUD MASSES OF THE KERCH-TAMAN MUD VOLCANIC PROVINCE

Abstract. More than 40 minerals have been found in the heavy fractions extracted from the mud masses of the Kerch-Taman mud volcanoes. The minerals are grouped into 3 associations: (1) stable metamorphic silicates and oxides with signs of long-range transport, (2) authigenic sulfides Fe ($\pm$ Zn, Cu, Hg, Ag) and Ca-Mg-Fe-Mn carbons, (3) (oxy)hydroxides of Fe and sulfates.

Keywords: mud volcanism, Kerch-Taman province, Maikop sedimentary strata.

Введение

Грязевый вулканизм – глобальное геологическое явление, которое завершает многоступенчатый процесс диагенеза осадков и созревания рассеянного органического вещества, обеспечивает рециклирование материала осадочной оболочки Земли и возврат в атмосферу метана, более тяжелых алканов и CO₂. Минералогия твердых выбросов грязевых вулканов

главным образом изучалась до 1980 года на материале Керченско-Таманской, Каспийской и Сахалинской провинций. Целью этих работ была реконструкция глубин выноса осадков и уровней расположения нефтегазовых коллекторов на основании идентификации устойчиво-повторяющихся комплексов (ассоциаций) минералов шлиховой фракции. В то время это был, по существу, единственный эффективный метод, позволяющий подразделять фаунистически слабо охарактеризованные («немые») толщи осадков, вовлеченные в процесс грязевого вулканизма [1, 2]. В последние 20 лет исследования продуктов грязевулканической деятельности (воды, газов, твердых выбросов) приобрели почти исключительно геохимическую направленность. На этой основе затем реконструировались Р-Т условиях созревания осадков и уровни мобилизации флюидов и твердого материала [3, 4]. Последняя капитальная сводка по минералогии сопочных выбросов датирована 1949 годом [1].

Цели данного исследования: (1) выделить типоморфные минеральные ассоциации грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции; (2) выполнить их генетическое отнесение; (3) реконструировать коренные источники сноса материала в бассейн седиментации, а также уровни выноса вещества грязевыми вулканами региона, пребывающими в умеренной и низкой стадиях активности.

1. Краткий очерк геологии региона

Геологические структуры Керченского и Таманского полуостровов сформировались на стыке горных сооружений Крыма и Кавказа. В этой области выделяются три крупных тектонических структуры: замыкание мегаантиклинорий Горного Крыма и Большого Кавказа, Индоло-Кубанский прогиб и Керченско-Таманский поперечный прогиб [5]. Одноименная грязевулканическая провинция приурочена к зоне накопления мощных плиоцен-четвертичных осадочных толщ Индоло-Кубанского предгорного прогиба. Суммарная мощность осадков, залегающих на доюрском основании, достигает здесь 11 км, из них около трети приходится на глубоководные глинистые отложения олигоцена – раннего миоцена, известные как майкопская серия. Эти толщи отлагались на северной окраине Восточного Паратетиса – опресненного застойного бассейна и имеют региональное распространение на Кавказе, в Предкавказье и на Крымском полуострове [6]. Глубоководная часть этого бассейна совпадала с современным Индоло-Кубанским прогибом, а шельфовые области охватывали акваторию Азова и равнинного Крыма. Областями сноса материала выступали: ороген Большого Кавказа, территории юга Русской платформы, в частности, Скифская плита и Украинской щит, и, в меньшей мере – сооружения горного Крыма. Вклад каждого из этих источников в различных районах и на конкретных временных интервалах значимо менялся [7].

Формирование складчатости на Керченском полуострове началось в среднем миоцене и развивалось сопряженно со структурами Крымского мегаантиклинория. Оно сопровождалось интенсивным диапиризмом и возникновением грязевых вулканов на сводах крупных антиклинальных складок. В настоящее время 19 полей грязевых вулканов полуострова приурочены к местам развития глинистых толщ майкопа, материал которых составляет основу твердых продуктов их выбросов – так называемой сопочной брекчии. На северо-востоке полуострова прослежены 4 субширотные антиклинальные зоны, сложенные неогеновыми осадками (средний миоцен, сармат, мзотис). Крупнейший на полуострове Булганакский грязевулканический очаг (БГО) приурочен к самой северной из этих складок (Чегене-Еникале). Он расположен на эродированном своде Бондаренковской антиклинали, в ядре которой обнажены осадки среднего майкопа. Вулканическое поле объединяет активные и неактивные конусы, грифоны и сальзы. Установленная бурением мощность сопочных брекчий достигает здесь 40 м [5].

Пик грязевулканической деятельности на Керченском полуострове пришелся на плиоцен (кимерий) и в настоящее время она затухает [5]. Большинство здешних вулканов пребывает в стадии грифонно-сальзовой активности, которой отвечают спокойные эманации газа, истечение грязи и минерализованных вод. Пик грязевулканической активности на Тамани пришелся на чокракское и сарматское время. Здешние грязевые вулканы в целом крупнее керченских, их современные извержения характеризуются большими масштабами выбросов, значительной длительностью и высоким газовым фактором, вследствие чего нередко сопровождаются газовыми факелами [5, 8].

2. Материалы и методы

Основной объем работ по обследованию грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции (2017 г.) был выполнен на объектах Керченского полуострова. Здесь были опробованы крупные сопки, неактивные в последние 50 – 100 лет (Королевская, Джау-Тепе), грифоны и сальзы (объекты БГО, Еникальский, Солдатско-Слободской), нефтяные грифоны (Тобичекский, Насырский) и объекты сравнения – майкопские и киммерийские осадки (рис. 1). Шлихи были отмыты из 16 валовых проб крупного (120 кг) и 17 среднего (1 – 5 кг) размера.

Более 30 шлиховых проб свежей и выветрелой сопочной брекчии, а также осадков верхнего и среднего майкопа были разделены на легкую и тяжелые (неэлектромагнитную и электромагнитную) фракции. Шлиховые фракции, выделенные из крупнообъемных проб БГО и Королевской сопки, были изучены наиболее детально. Выделенные из них фракции прошли несколько процедур гравитационной и электромагнитной сепарации и подразделены на: (1) тонкую фракцию слоистых силикатов (размерностью ≤ 1 мкм); (2) сульфидный концентрат; (3) фракцию железистых карбонатов с примесью гидроксидов Fe; (4) концентрат гидроксидов Fe и минералов терригенной фракции; (5) легкую фракцию с преобладанием кварца полевых шпатов, а также немногочисленными фаунистическими остатками (кальцит + арагонит) и кристаллами маложелезистых карбонатов. Шлихо-минералогический анализ был выполнен в варианте полуколичественного с повышенной точностью определения минералов (бинокулярный микроскоп Olympus SZ). Идентификация микроминералов и определение их составов выполнены на электронном сканирующем микроскопе MIRA3-LMU (Tescan Orsay Holding) с системой микроанализа INCA Energy 450+ XMax80, а также на микроанализаторе JXA-8100 (Jeol Ltd). Количественный фазовый анализ проб осадков и шлиховых фракций (50 проб) выполнен методом Ритвельда (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, Cu-K α излучение с графитовым монохроматором; диапазон съемки 4-70° 2 θ , скорость –1°/мин). Для определения фаз использована база PDFWIN. Диагностика глинистых минералов выполнена с использованием ориентированных препаратов, полученных осаждением из спиртовой суспензии на стекло, съемка в воздушно-сухом, интеркалированном глицирином и прокаленном состоянии при 550°C. Для количественного фазового анализа применен программный пакет SIROQUANT V.4. Для объектов БГО был определен микроэлементный состав индивидуальных фракций методом селективного выщелачивания с последующим определением элементов из растворов методом ICP MS.

3. Результаты и их обсуждение

Было установлено, что грязевые вулканы Керченско-Таманской провинции выносят на поверхность бедные фаунистическими остатками и органическим веществом умеренно песчанистые преимущественно гидрослюдистые глины следующего диапазона составов (в мас. %): гидрослюды и иллит-сметтиты ~ 30 – 40, каолинит ~ 10 – 20, хлорит ~ 1 – 7, Fe-карбонаты ~ 1 – 8, кварц ~ 20 – 45, кислый плагиоклаз ~ 2 – 10, кальцит < 1 – 5. Количество тяжелой фракции < 0.2 мас. %. Часть сопочных брекчий Тамани и мелких грязевых вулканов

Керченского полуострова (Солдатско-Слободского, Еникальского) содержат больше иллита, каолинита, кальцита. Текущие выбросы грязевых вулканов БГО имеют достаточно выдержанный минеральный состав и богаче обломочными хлоритом и слюдой, а также аутигенными Fe карбонатами. Пириту и глаукониту в них принадлежит второстепенная роль; количество (окси)гидроксидов железа мало. В легкой фракции преобладает кварц, доля кислых плагиоклазов (6 – 15 %), калишпата (2 – 6 %).

Всего в изученных шлихах было диагностировано 40 минералов. Шлихи разнятся по количественному соотношению и набору минералов, которые, тем не менее, могут быть уверенно сгруппированы в 3 типоморфные ассоциации.

Ассоциация I в малых количествах обнаружена в осадках всех обследованных грязевых вулканов и объединяет минералы терригенной фракции с признаками дальнего переноса. В ней преобладают сильно истертые ультраустойчивые метаморфогенные

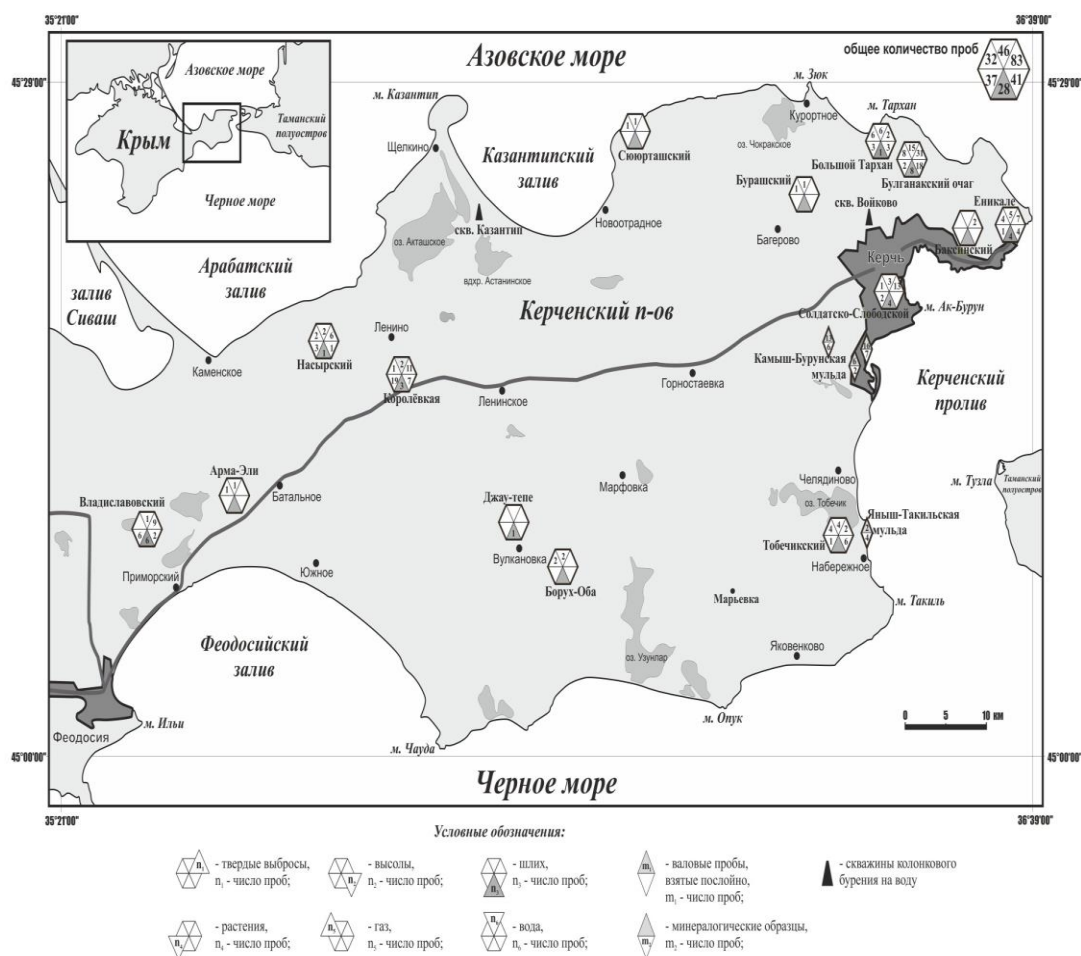
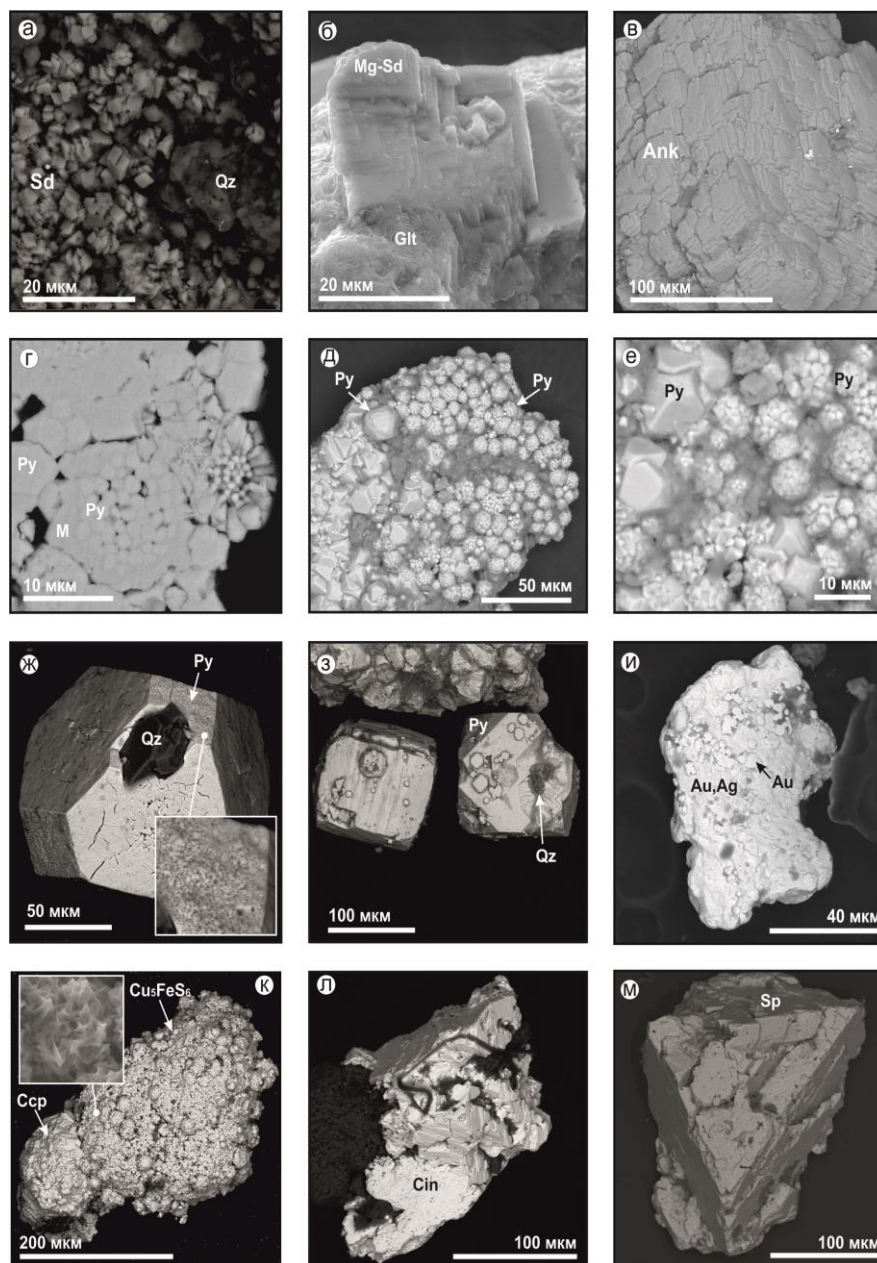


Рис. 1. Схема расположения опробованных грязевых вулканов (шестиугольники), источников, скважин и рудных тел (ромбы) и количество отобранных образцов в пределах Керченского полуострова

минералы: рутил > ильменит > кианит/силлиманит > Ti-магнетит > гранат. Здесь также обычны окатанный эпидот, кристаллы циркона и турмалина, единичны зерна шпинелидов, монацита, сфена, апатита. Амфибол и пироксен представлены обломками свежих зерен, без признаков истирания. Уникален шлик горы Гнилой (Тамань), резко обогащенный достаточно крупными зернами метаморфических минералов. Коренным источником большинства этих минералов являются высокоглиноземистые метаморфические породы Украинского щита. Источником сноса эпидота, амфиболов и пироксенов, характерных для осадков южной окраины Азовского бассейна, считается Кавказ [9]. В целом соотношения глинистых и набор терригенных минералов грязевулканических выбросов типичен для осадков среднего майкопа Северного Причерноморья и Крыма. Высокая доля каолинита и малая хлорита в свежих сопочных брекчиях указывают на доминирующее поступление материала в бассейн седиментации со стороны Русской платформы с развитыми каолиновыми корами выветривания. Высокая степень иллитизации смектитов отражает интенсивность постседиментационных преобразований и указывает на значительные глубины мобилизации осадков грязевыми вулканами [5, 6].

Вторая типоморфная ассоциация достаточно обильна и представлена пиритом ($\pm$ марказит) и сложными Ca-Mg-Fe(Mn)-содержащими карбонатами. Пирит замещает фаунистические остатки, образует фрамбоиды, ограненные кристаллы и переходные разновидности (рис. 2). В выбросах грязевых вулканов БГО преобладают кристаллы Fe(Mn)-содержащих карбонатов, на Тамани (вулкан Гладковский, г. Гнилая, Цимбалы) и в осадках среднего майкопа (мыс Каменный) доминирует пирит. Ассоциация аутигенных минералов была подробно изучена на объектах БГО. Диагностировано 7 видов карбонатов, включая метастабильные Fe-Mg-Ca-(Mn) разности; сульфиды (пирит, марказит, сфалерит, киноварь, халькопирит, Cu_5FeS_6 и Ag_2S); гипс, барит и сульфат Mg; самородные Cu и Au-Ag-Cu сплавы; кварц, глауконит, апатит. Анализ онтогенеза минеральных агрегатов позволил реконструировать порядок их образования: (окси)гидроксиды Fe, глауконит $\rightarrow$ Mn-Ca- и Fe-Mn-карбонаты $\rightarrow$ Ca-Mg-Fe-карбонаты ($\pm$ сфалерит, киноварь, сульфиды Cu и Ag), фрамбоидальный пирит $\rightarrow$ ограненный пирит. Среди аутигенных карбонатов доминируют твердые растворы с преобладанием сидерита ($\sim 90\%$). Они обогащены Mn (1.53 – 1.73 мас. %), содержат Sr (248 – 278 ppm) и Ba (90 – 330 ppm), а также Zn (234 – 285 ppm). PAAS-нормализованные спектры распределения РЗЭ монофракций сидерита и анкерита демонстрируют обеднение легкими РЗЭ относительно тяжелых. Это единственная особенность морских карбонатов, сохранившаяся в аутигенных карбонатах из выбросов БГО. Прочие индикаторные геохимические характеристики (отрицательная Ce и положительная Y/No аномалии) отсутствуют, что указывает на анаэробную среду формирования осадка [10]. Фрамбоидальный пирит, как минимум, вдвое обогащен $\text{Mo} \gg \text{As} > (\text{Pb} \approx \text{Cu}) > \text{Hg} > (\text{Co} \approx \text{Ni})$ в сравнении с поздними его кристаллами. Собственные сульфиды образуют Zn, Hg, Cu (частично) и Ag. Ассоциация II (аутигенных минералов) типична для осадков застойных бассейнов, отвечающих начальной стадии процесса сульфатредукции. При малой интенсивности этого процесса в ней преобладают Fe(Mn)-карбонаты, при высокой – сульфиды Fe.

Третья ассоциация включает гетит и иные (окси)гидроксиды Fe в виде частиц неправильной формы, корочек, псевдоморфоз по пириту и оолитов, а также гипс и, редко, барит ($\pm$ целестин). Ассоциация характерна для осадков верхнего майкопа (мыс Тархан), рудоносных вдавленных синклиналей (чокрак-караганского возраста и моложе), осложняющих более древние структуры, а железистые оолиты – для еще более молодых рудоносных киммерийских осадков [5, 11]. На Керченском полуострове минералы этой ассоциации обычны в свежих выбросах мелких и слабоактивных грязевых вулканов Еникальского, Владиславовского, Солдатско-Слободского, а также в выветрелой брекчии Королевской сопки. Эта ассоциация характерна для вулканов, приуроченных к мо



2. Морфология аутигенных минералов из выбросов грязевых вулканов БГО среднемайнских осадочных глинистых осадков (BSE-фото). а – сростки ромбоэдрических микрокристаллов сидерита и агрегатов кварца (сопка Тищенко); б – сросток ромбоэдрических кристаллов Mg-сидерита и индивидов глауконита (сопка Андрусова); в – крупные ромбоэдрические кристаллы анкерита (сопка Андрусова); г – исходные и частично перекристаллизованные фрамбоиды пирита, заключенные в глаукофан (сопка Тищенко); д, е – исходные фрамбоиды, сосуществующие с крупными кубооктаэдрическими кристаллами пирита, возникшими за счет перекристаллизации этих фрамбоидов (сопка Трубецкого); ж – кубооктаэдрические кристаллы пирита, на гранях которого видны следы травления (сопка Тищенко); з – кубический и кубооктаэдрические кристаллы пирита (сопка Трубецкого); и – самородное золото (с высокими концентрациями серебра), образующее частицу неправильной формы, на поверхности которой находятся более поздние минералы (сопка Тищенко); к – сросток тетраэдрических кристаллов халькопирита и агрегатов сульфида меди и железа (сопка Тищенко); л – агрегат ограненных индивидов киновари (сопка Королевская); м – тетраэдрический индивид сфалерита с острыми гранями (сопка Андрусова). Условные обозначения: Ank – анкерит, Au – самородное золото, Ag – серебро, Ccp – халькопирит, Cin – киноварь, Glt – глауконит, M – малахит, Sd – сидерит, Sp – сфалерит, Qz – кварц

лодым (пост-майкопским) вдавленными синклиналями. Седиментационные бассейны этих эпох были мелководными, а среда – окислительной.

На всех обследованных объектах Керченского полуострова обнаружен глауконит и мельчайшие фрагменты глауконитовых песчаников, характерные для низов среднего майкопа, что указывает на вынос осадков с глубин, как минимум, 2 км. На Тамани глауконит пока обнаружен только в выбросах вулкана Гладковского.

Обильная киноварь в виде плоских ромбоэдров (0.п мм) с острыми ребрами была обнаружена в шлихах из выветрелой брекчии Королевской сопки (рис. 2). Содержание Hg в тяжелой фракции этих шлихов достигает 82 мкг/г (при общем диапазоне ее концентраций на прочих объектах Керченского полуострова – 0.1 – 4.8 мкг/г). Киноварь сопровождают сложные сростки пирита и округлые стяжения барита и/или целестина. Киноварь не испытывала транспортировки и возникла, вероятнее всего, *in situ* как продукт низкотемпературного гидротермального процесса, проявившего себя в зоне высокой трещиноватости, каковой по сути является зона поражения грязевого вулкана [5].

4. Заключение

Анализ шлиховой фракции, отмытой из выбросов грязевых вулканов Керченско-Таманского региона, позволил определить коренные источники и направление сноса материала в осадочные бассейны и реконструировать те толщи, которые питают грязевые вулканы региона в текущей фазе активности. В шлихах было диагностировано 40 минералов, которые группируются в 3 ассоциации. Первая объединяет устойчивые к истиранию метаморфические минералы с признаками дальнего переноса. Эта ассоциация терригенных минералов, типичная для майкопских толщ Северного Причерноморья, указывает на поступление материала в бассейн седиментации с юга Русской платформы и Украинского кристаллического щита. Вторая ассоциация, объединяет сульфиды Fe ($\pm$ Zn, Cu, Hg, Ag) и Ca-Mg-Fe-Mn карбонаты, сформировавшиеся в глинистом осадке застойного морского бассейна в обстановке умеренной сульфатредукции. Оценки температур флюидогенерации для вод Булганакского очага (110 – 115°C) подтверждают этот вывод и указывают на поступление материала с глубин до 2.5 – 3 км. Третья шлиховая ассоциация (с преобладанием (окси)гидроксидов Fe) характерна для малых вулканов, приуроченных к молодым (пост-майкопским) вдавленными синклиналями. Оценки температур флюидогенерации для вод этих объектов (50 – 90°C) подтверждают вынос материала с меньших глубин.

Библиографический список

1. Авдусин П.П. Грязевые вулканы Крымско-Кавказской геологической провинции. Петрографические исследования / П.П. Авдусин. – М.: Издательство АН СССР, 1948. – 191 с.
2. Якубов А.А. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью / А.А. Якубов, Б.В. Григорьянц, А.А. Алиев. – Баку: ЭЛМ, 1980. – 162 с.
3. Kopf A. Significance of mud volcanism / A. Kopf // Reviews of Geophysics. – 2002. – V. 40. – P. 1005–1012.
4. Mazzini A. Mud volcanism: An updated review / A. Mazzini, G. Etiope // Earth-Science Reviews. – 2017. – V. 168. – P. 81–112.
5. Шнюков Е.Ф. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона / Е.Ф. Шнюков, В.М. Шереметьев, Н.А. Маслаков, В.А. Кутний, И.Н. Гусаков. – Краснодар: ГлавМедиа, 2005. – 176 с.
6. Popov S.V. Sea-level fluctuations on the northern shelf of the Eastern Paratethys in the Oligocene-Neogene / S.V. Popov, M.P. Antipov, A.S. Zastrozhnov, E.E. Kurina, T.N. Pinchuk // Stratigraphy and Geological Correlation. – 2010. – V. 18. – P. 200–224.
7. Недумов Р.И. Проблемы литологии, геохимии и палеогеографии кайнозойских отложений Предкавказья / Р.И. Недумов // Литология и полезные ископаемые. – 1993. – №6. – С. 36–54.
8. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления / В.Ю. Лаврушин. – Труды Геологического института РАН, Москва: ГЕОС, 2012. – В.599. – 348 с.

9. Шнюков Е. Ф. Геология Азовского моря / Е.Ф. Шнюков, Г. Н. Орловский, В. П. Усенко. – Институт геохимии и физики минералов АН УССР, Киев: Наукова Думка, 1974. – 247 с.

10. Bolhar R. Characterization of early Archaean chemical sediments by trace element signatures / R. Bolhar, B.S. Kamber, S. Moorbath, C.M. Fedo, M.J. Whitehouse // Earth and Planetary Science Letter. – 2004. – V. 222. – P. 43–60.

11. Шнюков Е.Ф. Грязевой вулканизм и рудообразование / Е.Ф. Шнюков, П.И. Науменко, Ю.С. Лебедев, В.П. Усенко, В.А. Гордиевич, И.С. Юханов, А.С. Щирица – Киев: Наукова Думка, 1971. – 332 с.



УДК 550.42:549.766.21-035.274:502.4:669.713(571.17)

Л. А. Дорохова[†]

ОБРАЗОВАНИЕ ГИПСА В УСТЬИЦАХ ЛИСТЬЕВ *POPULUS BALSAMIFERA L.* В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ВЫБРОСОВ АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА

Аннотация. Представлены результаты электронно-микроскопических исследований новообразованной фазы гипса на поверхности листьев тополя бальзамического (*Populus balsamifera L.*) в зоне влияния Новокузнецкого алюминиевого завода. Полученные данные могут быть использованы для проведения биогеохимического мониторинга выбросов диоксида серы в приземном слое атмосферы.

Ключевые слова: листья тополя, устьица, кальций, диоксид серы, гипс, производство алюминия.

Об авторе:

[†] Аспирант, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск,
e-mail: Liubov.AD@yandex.ru.

L. A. Dorohova

FORMATION OF GYPSUM IN THE STOMATA OF *POPULUS BALSAMIFERA L.* IN THE INFLUENCE ZONE OF ALUMINUM PLANT EMISSIONS

Abstract. The paper presents the results of electron microscopy studies of the newly formed gypsum phase on the surface of balsamic poplar leaves (*Populus balsamifera L.*) in the zone of influence of the Novokuznetsk aluminum plant. The obtained data can be used for biogeochemical monitoring of sulfur dioxide emissions in the surface layer of the atmosphere.

Keywords: poplar leaves, stomata, calcium, sulfur dioxide, gypsum, aluminum production.

Введение

Алюминиевая промышленность является источником поступления в атмосферу загрязняющих веществ, таких как сернистые и фтористые соединения, обладающих токсической и мутагенной активностью [1]. Это связано, в первую очередь, с особенностями технологии промышленного получения алюминия, при которой используются компоненты сырья: глинозем, нефтекс, пек, фтористые соли. Эмиссия сернистых и фтористых соединений в атмо-

сферу представляет значимую угрозу для окружающей среды, для качества жизни и здоровья населения.

В России часть алюминиевых заводов используют недостаточно современные технологии. Эта проблема относится к алюминиевому заводу, находящемуся в городе Новокузнецке. Город является крупнейшим в Сибири промышленным центром с ярко выраженной металлургической специализацией.

Экологическая ситуация в г. Новокузнецке оценивается как напряженная [2]. Особенно серьезно ситуация обстоит с загрязнением атмосферного воздуха. По данным наблюдений в 2014 году уровень загрязнения атмосферного воздуха в городе оценивался как очень высокий [3]. В 2013-2014 гг. основной вклад в суммарные выбросы загрязняющих веществ от стационарных источников внесли предприятия металлургического производства – около 80 % [2, 4]. В 2013 г. основное количество выбросов загрязняющих веществ приходилось на диоксид серы – 33,9 тыс. тонн (12,2 % от общего количества выбрасываемых загрязняющих веществ) [4].

В 2013-2014 гг. Новокузнецк входил в перечень городов России с наибольшим уровнем загрязнения атмосферного воздуха по таким показателям как сажа, взвешенные вещества, формальдегид, бенз(а)пирен, диоксид серы и фторид водорода [3]. Источником эмиссии последних компонентов является алюминиевое производство.

Новокузнецкий алюминиевый завод (НКАЗ) ОАО «РУСАЛ Новокузнецк» является старейшим в Сибири предприятием алюминиевой промышленности, запущенным в эксплуатацию в 1943 году. Он производит первичный алюминий и алюминиевые сплавы по технологии электролиза Содерберга. Данная технология, обеспечивает низкую себестоимость алюминия, но имеет важный недостаток. При эксплуатации электролизеров с поверхности анода выделяется большое количества сернистых соединений [5].

Цель работы: определить биогеохимическую реакцию листьев тополя на выбросы диоксида серы в зоне влияния алюминиевого завода.

1. Объект и методы исследования

Объектом исследования служили листья тополя бальзамического (*Populus Balsamifera* L.). Листья тополя выступали в качестве биогеохимического планшета [5-8], который аккумулирует атмосферные аэрозоли, концентрирует различные химические элементы на поверхности и внутри листовой пластины [9-11]. Тополь повсеместно используется в озеленительных насаждениях в жилых и промышленных зонах городов умеренного пояса, что позволяет проводить равномерный отбор проб [12].

Пробы листьев тополя на территории г. Новокузнецка отбирали по сети 2×2 км в начале сентября в 2015 году. Всего отобрано 45 проб, в зоне влияния НКАЗа – 5 проб. При отборе листьев руководствовались методическими рекомендациями [13]. Пробы высушивали при комнатной температуре в крафт пакетах «Стерит». Листья не промывали водой, чтобы сохранить пылеаэрозольную составляющую пробы.

Изучение листьев тополя проводили в Международном научно-образовательном центре «Урановая геология» в Инженерной школе природных ресурсов ТПУ на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Bruker XFlash 4010. Образец исследовали с помощью низкого вакуума в режиме обратно-рассеянных электронов и рентгеноспектральным анализом отдельных минеральных фаз и способом картирования элементного состава поверхности.

Подготовка образца для электронно-микроскопических исследований состояла из 3-х этапов: 1) из пробы, отобранной вблизи промышленной зоны НКАЗа, брали средний по размерам лист; 2) скальпелем вырезали фрагмент листа размером примерно 5×8 мм между глав-

ной и четвертой от основания жилкой второго порядка; 3) образец адаксиальной стороной вверх закрепляли с помощью двустороннего углеродного скотча на предметном столике.

2. Результаты исследований и их обсуждение

В результате исследования фрагментов листа тополя обнаружены устьица, замещенные гипсом (рис. 1).

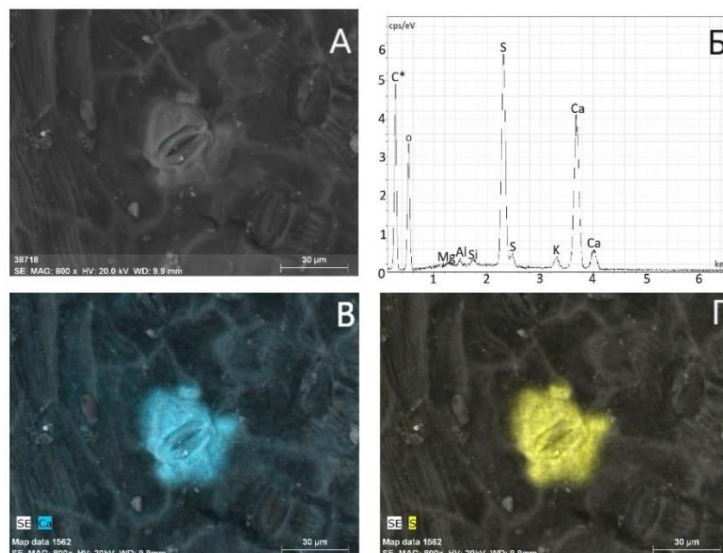


Рис. 1. Устьице листа тополя, замещенное гипсом: А – общий вид устьица в режиме обратно-рассеянных электронов; Б – энерго-дисперсионный спектр фазы (Mg, Al, Si, K – матричные элементы); В – распределение кальция на поверхности фрагмента листа; Г – то же – серы

В таблице 1 представлен элементный состав фазы гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в устьице листа. Макроэлементы Mg, Al, Si, K, часть Ca являются матричными, входят в состав тканей листа. Гипс относится к нормальным солям, водным сульфатам и в чистом виде содержит 23,28% кальция; 2,34% водорода; 18,62% серы; 55,76% кислорода [14].

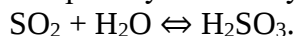
Таблица 1

Элементный состав минеральной фазы в устьице листа тополя бальзамического по данным рентгеноспектрального анализа

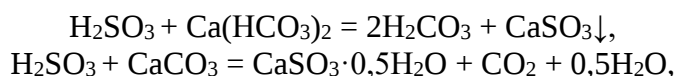
Элемент	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca
Масс. %	53,5	0,2	0,3	0,3	16,5	1,5	27,7
Ошибка масс. % (1Sifma)	6,5	0,0	0,0	0,0	0,6	0,1	0,8
Атом. %	72,4	0,2	0,2	0,2	11,1	0,8	15,0

Минерал гипса в природных условиях образуется в результате химического осаждения в озерных и морских бассейнах; гидратации ангидрита; в известняках под действием вод, содержащих серную кислоту; в коре выветривания различных по составу горных пород; в зонах окисления сульфидных руд и др.

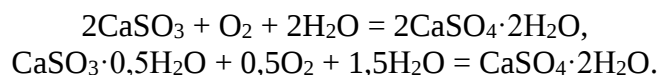
Вероятный механизм образования гипса в устьицах листа тополя следующий. На алюминиевом заводе в результате неполной сероочистки с отходящими газами электролизного производства в атмосферу поступает диоксид серы, который взаимодействуя с атмосферными осадками, образует слабую сернистую кислоту:



Сернистая кислота, попадая на листовую поверхность, реагирует с гидрокарбонатом и карбонатом кальция, содержащимися в транспирационной влаге устьиц листа [15], в результате образуется сульфит и бисульфит кальция:



которые в свою очередь окисляются в двуводный сульфат кальция (гипс):



Устьица листьев обеспечивают газообмен между внешней и внутренней средами растения. Здесь действует биогеохимический кальциевый барьер, препятствующий проникновению кислотообразующих токсичных компонентов из атмосферного воздуха в межклетники, цитоплазму и органоиды клеток листа. Следовательно, устьичный аппарат листа тополя выполняет еще одну функцию фильтра-нейтрализатора.

Заключение

В зоне влияния алюминиевого завода в устьичном аппарате листьев тополя обнаружен минерал гипса, образовавшийся в результате реакции нейтрализации сернистой кислоты на биогеохимическом кальциевом барьере.

Результаты исследования продемонстрировали, что листья тополя выполняют важнейшую средоочищающую функцию, могут служить биогеохимическим индикатором техногенного загрязнения атмосферного воздуха в районах расположения алюминиевого производства.

Автор благодарит научных руководителей д.г.-м.н., профессора Л. П. Рихванова; к.г.-м.н., доцента Д. В. Юсупова; консультанта-аналитика С. С. Ильенка за сопровождение данного исследования.

Библиографический список

1. Янченко Н. И. Распределение фтора в зоне влияния алюминиевого завода // Н. И. Янченко, А. Н. Баранов, В. Л. Макухин. Экология и промышленность России. – 2008. – С. 22–25.
2. Доклад о состоянии окружающей среды города Новокузнецка за 2014 год / Комитет охраны окружающей среды и природных ресурсов администрации города Новокузнецка. – Новокузнецк, 2015. – 87 с.
3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2014 г.». – М.: МПР РФ, 2015. – 473 с.
4. Доклад о состоянии окружающей среды города Новокузнецка за 2013 год / Комитет охраны окружающей среды и природных ресурсов администрации города Новокузнецка. – Новокузнецк, 2014. – 459 с.
5. Гринберг И. С. Производство алюминия в элетролизерах с верхним токоподводом / И. С. Гринберг, Л. В. Рагозин, А. А. Ефимов. – СПб.: МАНЭБ, 2003. – 299 с.
6. Юсупов Д. В. Биогеохимическая индикация территорий с использованием информации об элементном и минеральном составе листьев деревьев / Д. В. Юсупов, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская, А. Ф. Судыко // Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы: V Международная научно-практическая конференция. – Воронеж-Севастополь: Изд-во «Научная жизнь», 2017. – С. 207–209.
7. Юсупов Д. В. Ртуть в листьях тополя на территории Калининской промышленной зоны г. Новосибирска / Д. В. Юсупов, Е. Е. Ляпина, Е. М. Турсуналиева, В. В. Осипова // Экологические проблемы региона и пути их решения: Материалы национальной научно-практической конференции с международным участием, проводимой в рамках Сибирского экологического форума «Эко-BOOM». – Омск: Литера, 2016. – С. 403–408.
8. Рихванов Л. П. Элементный состав листьев тополя как биогеохимический индикатор промышленной специализации урбасистем / Л. П. Рихванов, Д. В. Юсупов, Н. В. Барановская, А. Р. Ялалтдинова // Экология и промышленность России. – 2015. – № 6. – С. 58–63.

9. Kolon K. Viscum album Versus host (Sorbus aucuparia) as bioindicators of urban areas with various levels of pollution / K. Kolon, A. Samecka-Cymerman, A. Klink, A. J. Kempers // Journal of Environmental Science and Health. – 2013. – № 48(2). – P. 205–210.
10. Квеситадзе Г. И. Метаболизм антропогенных экотоксикантов в высших растениях / Г. И. Квеситадзе. – М. : Наука, 2005. – 199 с.
11. Семенов М. Ю. Кислотные выпадения на территории Сибири: расчет и картирование допустимых нагрузок / М. Ю. Семенов. – Новосибирск : Наука, 2002. – 143 с.
12. Бакулин В. Т. Использование тополя в озеленении промышленных городов Сибири: краткий анализ проблемы / В. Т. Бакулин // Сибирский экологический журнал. – 2005. – № 4. – С. 563–571.
13. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами / под ред. Н. Г. Зырина, С. Г. Малахова. – М. : Гидрометеониздат, 1981. – 108 с.
14. <http://webmineral.com/data/Gypsum.shtml#.WpTYlIPFLmg>
15. Глазовская М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР : Учеб. пособие для студ. геогр. спец. вузов / М. А. Глазовская. – М. : Высш. шк., 1988. – 328 с.



УДК 502.55(571.53)

С. М. Захарова^{^1}, Т. М. Янчук^{^2}

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ВЫБРОСАМИ АО «САЯНСКХИМПЛАСТ»

Аннотация. Приводятся результаты исследования структуры и динамики выбросов АО «Саянскхимпласт», оценка загрязнения воздушной среды и их влияние на здоровье населения. Совершенствование технологического процесса позволило сократить количество загрязняющих веществ с четырнадцати в 1998 г до шести в 2014г. и сдерживать темпы роста объемов их выбросов, несмотря на значительное повышение количества выпускаемой продукции. Этилен и дихлорэтан составляют основной объем (90%) аэровыбросов предприятия.

Ключевые слова: винилхлорид, хлор, этилен, дихлорэтан, пыль ПВХ, ртуть, выбросы предприятий хлорорганического профиля, мониторинг состояния воздушной среды и здоровья населения.

Об авторах:

^{^1} магистрант, Иркутский государственный университет, Иркутск, svetlankaksu@mail.ru.

^{^2} к.б.н., доцент, доцент кафедры ботаники, Иркутский государственный университет, Иркутск, panytm@mail.ru.

S.M.Zakharova, T.M. Yanchuk

ESTIMATION OF AIR POLLUTION DEGREE BY EMISSIONS FROM JSC “SAYANSKKHIMPLAST”

Annotation. The results of the study of the structure and dynamics of emissions from JSC “Sayanskkhimplast”, the estimation of air pollution and their impact on people’s health are given. The improvement of technological process allowed to reduce the amount of pollutants from 14 (1998) to 6 (2014) and to restrain the growth rates of their emissions despite a significant increase of the product amount. Ethylene and dichloroethane make up the main volume (90%) of the plant’s emission.

Keywords: vinyl chloride, chlorine, ethylene, dichloroethane, PVC dust, mercury, emissions from organochlorine plants, monitoring of the air environment and people’s health.

Введение

АО "Саянскхимпласт" (Иркутская область) образовано в 1998 г. на базе производственных объектов АО "Саянскхимпром" и представляет комплекс производств хлорорганического профиля. Объединение производит: поливинилхлорид суспензионный (ПВХ), соду каустическую, отбеливатель "Белизна" и является самым крупным производителем поливинилхлорида в России, обеспечивает более 45% от общего объема его выработки в стране [1].

На протяжении многих лет выбросы предприятий объединения «Саянскхимпласт» загрязняют воздушную среду района, что сказывается, как на качестве атмосферного воздуха, так и состоянии других компонентов экосистем, в конечном счете, на здоровье населения городов Саянска и Зимы. В связи с этим актуальным является анализ структуры и динамики выбросов АО «Саянскхимпласт» и оценка их влияния на здоровье населения.

1. Материалы и методы

Объектом изучения выбран воздушный компонент экосистем и население г. Саянска. Анализ состояния воздушной среды оценивали по 14 загрязняющим веществам, первоначальные данные взяты из государственных докладов о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области за период с 1998 г. по 2014 г. Изучение особенностей технологического процесса, сбор данных по основным загрязняющим веществам и особенностям их утилизации получены на предприятии АО «Саянскхимпласт» в 2015 году. Кроме того, проанализированы материалы исследований сотрудников научно-исследовательского института профзаболеваний НИИ медицины труда и экологии человека г. Ангарск [2, 3,4].

В работе использовали следующие нормативы качества атмосферного воздуха: ГН 2.1.6.3492-17 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений» и ГН 2.1.6.2309-07 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест». В соответствии с СанПиН 2.1.6.1032-01 [11] в качестве критерия оценки качества среды использовали – ПДКм.р. (максимально-разовое) или ПДКс.с. (среднесуточное), суммарное загрязнение атмосферы вычисляли с применением специальных компьютерных программ [5,6,7].

2. Результаты и обсуждение

Анализ материалов за исследуемый период показал, что по мере увеличения количества выпускаемой продукции происходит увеличение объема выбросов в атмосферу загрязняющих веществ. Доля предприятий объединения в атмосферных выбросах города и его окрестностей от всех стационарных источников достигает 24% и их валовый объем колеблется от 3,6 тыс. тонн в 2007 г. до 6,7 тыс. тонн в 2010 г. Оставшиеся 76% приходятся на долю предприятий теплоэнергетики, частный сектор города и автомобильный транспорт (рис. 1). Данное процентное соотношение остается практически неизменным на протяжении шестнадцати лет, с колебаниями $\pm 2\%$.

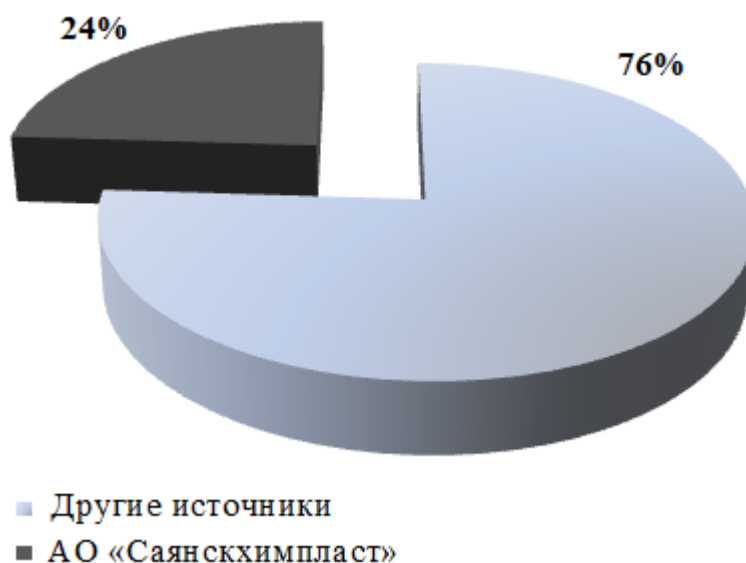


Рис. 1 Доля выбросов загрязняющих веществ от стационарных источников

Выбросы загрязняющих веществ АО «Саянскхимпласт» в атмосферу осуществляются в соответствии с разрешением № ЭН-151, выданным Управлением Федеральной службы по надзору в сфере природопользования Росприроднадзора по Иркутской области на основании приказа № 1423-од от 26.12.2012 и утвержденным проектом предельно-допустимых выбросов (ПДВ). Установленные предприятию нормативы выбросов загрязняющих веществ в атмосферу выдерживаются [8].

С 1998 года на объединении проводится мониторинг по 14 основным загрязняющим веществам. В результате усовершенствования технологического процесса их количество постепенно уменьшается и в настоящее время поллютантов шесть. Все загрязняющие вещества, являются специфическими и подлежат обязательному мониторингу, из них к первому классу опасности принадлежат - винилхлорид, ртуть; к второму - хлор, дихлорэтан, хлороформ, углерод четыреххлористый, формальдегид; третьему – хлористый водород, пыль ПВХ; четвертому - этилен, хлористый метил, хлористый этил, метилен хлористый, аммиак.

Доля количественного участия чрезвычайно опасных веществ составляет 15%, высоко опасных – 39%, умеренно опасных - 15% и 31% приходится на малоопасные вещества (рис.2).

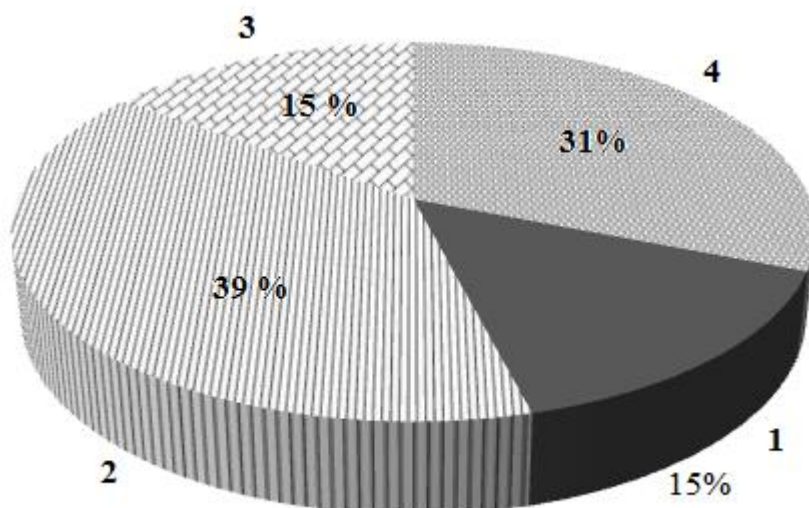


Рис. 2. Доля участия загрязняющих веществ по классам опасности: 1 – первый класс, чрезвычайно опасные; 2 – второй класс, высоко опасные; 3 – третий класс, умеренно опасные; 4 – четвертый класс, малоопасные

Основной объем аэровыбросов составляют этилен – 49% и дихлорэтан – 48%, токсичные вещества, соответственно, IV и II классов опасности (рис.3).

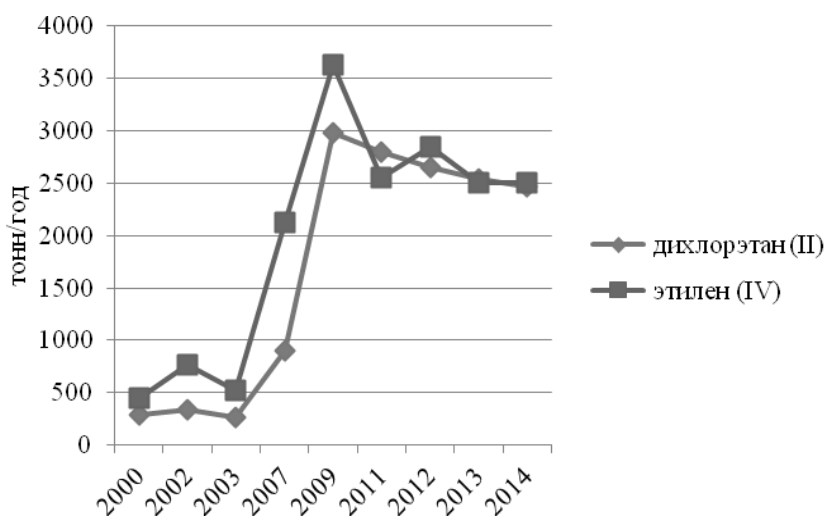


Рис. 3. Динамика выбросов этилена и дихлорэтана, т/год

Выявленная тенденция постоянного увеличения объемов выбросов отдельных загрязняющих веществ, в связи с наращиванием производства продукции особенно наглядно наблюдается у хлора, это единственный поллютант, снижение поступления которого в атмосферу не выявлено (рис.4).

Начатое в начале века постоянное совершенствование технологического процесса и своевременный ремонт сделали возможным уменьшить число загрязняющих веществ и сдерживать темпы роста объемов их выбросов, несмотря на значительное повышение количества выпускаемой продукции. В 2003 г. проведены работы по замене абсорбента на установке очистки абгазов и другие инженерно-технические мероприятия, что позволило максимально снизить и исключить поступление в атмосферу таких веществ как аммиак, углерод четыреххлористый и в 2007 г. – формальдегида (рис. 4).

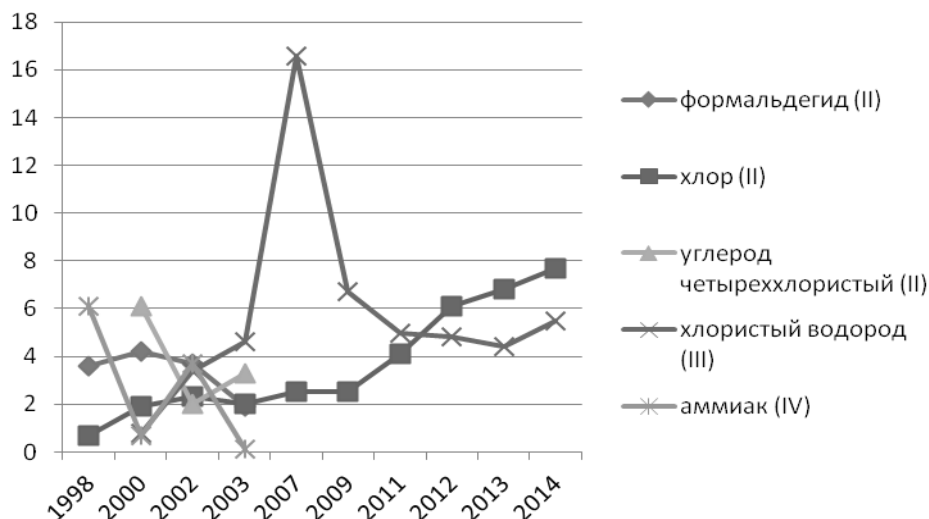


Рис. 4. Динамика выбросов загрязняющих веществ, т/год

В период с 1998г. по 2008 г. в производстве использовалась ртуть, ее поступление в природную среду в среднем составляло 0,02 – 0,03 т/ год и максимальных показателей достигло в 2007г. - 0, 122 т/год (рис.5). В настоящее время объем выбрасываемой ртути сведен к минимально возможным показателям, практически исключен, за счет модернизации технологии производства хлора. Так, под факелом предприятия концентрация ртути составляла 0,0002 мг/м³ в 2013гг. и 0,0004 мг/м³ в 2014г. Однако содержание ртути в компонентах природной среды района остается достаточно высоким и продолжает оказывать негативное воздействие на живые организмы.

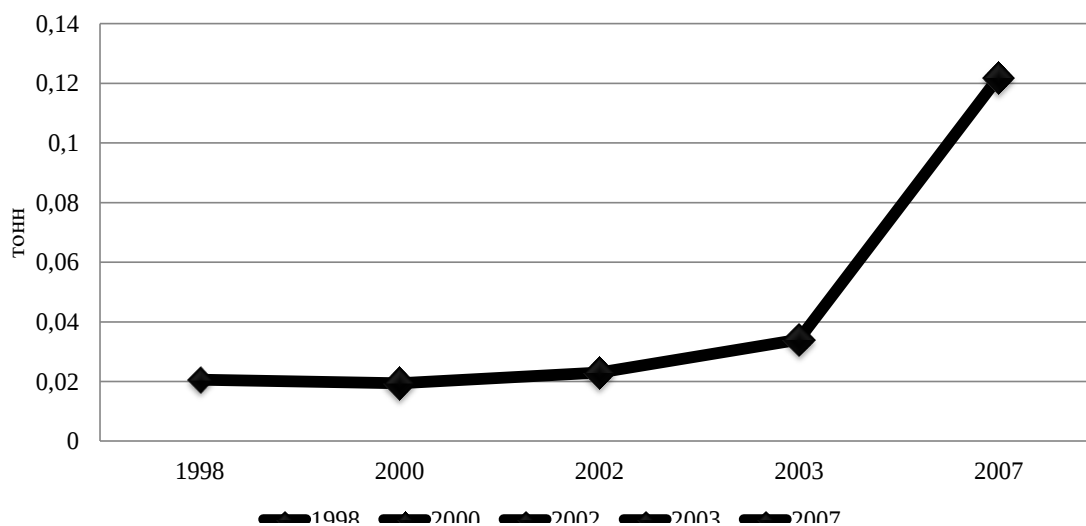


Рис. 5. Динамика выбросов ртути, тонн

В 2008-2012 гг. на предприятиях объединения выполнены природоохранные мероприятия, включенные в областную государственную целевую программу «Защита окружающей среды в Иркутской области на 2006-2010 годы», так же проведены работы по реконструкции производства поливинилхлорида и увеличению мощности печи утилизации хлорорганических отходов производства винилхлорида. В связи с этим в 2011 г. снижено поступление в

атмосферу этилена – на 9,0%, хлористого водорода – на 57,9%, в 2012 г. - дихлорэтана на 4,5% и хлористого водорода на 5,4% (рис.3,4).

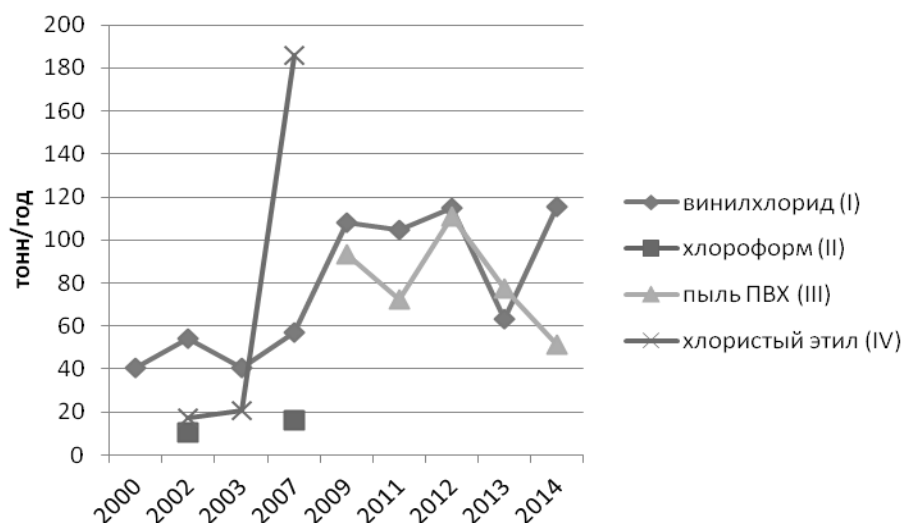


Рис.6. Динамика выбросов загрязняющих веществ, т/год

Реконструкция установки по утилизации высококипящих хлорорганических продуктов позволила в 2013г. уменьшить выбросы в атмосферу винилхлорида – на 45%, дихлорэтана – на 4,2% и этилена – на 12,1% (рис.3,6).

В 2014 году проведены работы по замене санитарной колонны очистки газовых выбросов на установке винилхлорида и фильтровальной ткани на установках очистки газовых выбросов от пыли ПВХ, что обеспечило стабильную работу аппаратов очистки газовых выбросов и в результате сократило объем выброса дихлорэтана – на 2,8%, пыли ПВХ - на 33,5% (рис. 3,6) [8].

В целом суммарный выброс загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных источников предприятия в 2014 г. составил – 6408,8 тонн, на 2,8% меньше чем в 2013 г.

В 2014 году уровень загрязнения атмосферного воздуха в целом в г. Саянске признан как «высокий» и обусловлен превышением допустимых концентраций следующих веществ - бенз(а)пирена, формальдегида, хлорида водорода. Среднегодовые концентрации бенз(а)пирена превысили санитарные нормы в 2,7 раза, максимальная разовая концентрация хлорида водорода превысила ПДК в 1,3 раза, бенз(а)пирена – в 14 раз, формальдегида достигла уровня ПДК (ПДК_{мр} = 0,035 мг/м³) [8]. Концентрации взвешенных веществ, оксида углерода, диоксида азота и хлора не превышали установленных нормативов.

Большое участие, более 70%, в загрязнении воздуха города принимают предприятия теплоэнергетики, частный сектор города и автомобильный транспорт (рис.1). В связи с этим необходимо разработать мероприятия по снижению объемов выбросов от этих источников загрязнения.

Вещества промышленных выбросов оказывают негативное комбинированное воздействие на здоровье человека, для детей значительную опасность представляют залповые и аварийные выбросы. Поливинилхлорид на организм человека оказывает токсическое политропное действие, обладает наркотическим эффектом, поражает сердечно-сосудистую систему и печень; вызывает нарушения со стороны центральной и периферической нервной системы, повреждения костной системы, системные поражения соединительной ткани, иммунные сдвиги и развитие злокачественных опухолей [9, 10, 11]. Хлор обладает сильным токсическим и раздражающим действием на глаза и органы дыхания, в тяжелых случаях происходит спазм голосовых связок и отек легких [11]. Хлористый водород оказывает сильное раздражающее действие на органы дыхания, длительное воздействие малых концентраций вы-

зывает катары верхних дыхательных путей, быстрое разрушение эмали зубов. Концентрации 75-150 мг/м³ вызывают раздражение слизистых, конъюнктивит, чувство удушья и потерю сознания [12,13].

Длительное воздействие этилена приводит к развитию ангионеврозов, нарушениям терморегуляции, эмоциональным и нейротрофическим расстройствам. В высоких концентрациях этилен оказывает на человека и животных наркотическое действие. В тяжелых случаях наблюдается нарушение кровообращения с приступами головной боли, потемнением в глазах и кратковременной слепотой [11].

Дихлорэтан оказывает воздействие на нервную систему, вызывает резкие дистрофические изменения печени и почек, обладает канцерогенными и мутагенными свойствами [12]. Действие пыли ПВХ на верхние дыхательные пути сводится к их раздражению, при длительном воздействии - к воспалению и вызывает пневмокониозы [14, 15].

По данным Н.В. Ефимовой, И.В. Тихоновой и др. (2009) канцерогенный риск для населения г. Саянска оценивается как приемлемый, индивидуальный суммарный риск составляет $2,3 \cdot 10^{-5}$ [4]. С 1995 года у детского населения увеличилась обращаемость за медицинской помощью в 1,6 раза. Наибольший рост произошел по следующим классам болезней: эндокринной системы - в 5,8 раза, костно-мышечной системы - в 4 раза, психических расстройств - в 16,8 раза, крови и кроветворных органов в 5,8 раза, врожденных аномалий развития - в 1,2 раза, патологии желудочно-кишечного тракта - в 2,6 раза, новообразований - в 4,8 раза [3]. В структуре общей заболеваемости детей преобладают болезни органов дыхания – 48,6% (рис.7) [4].

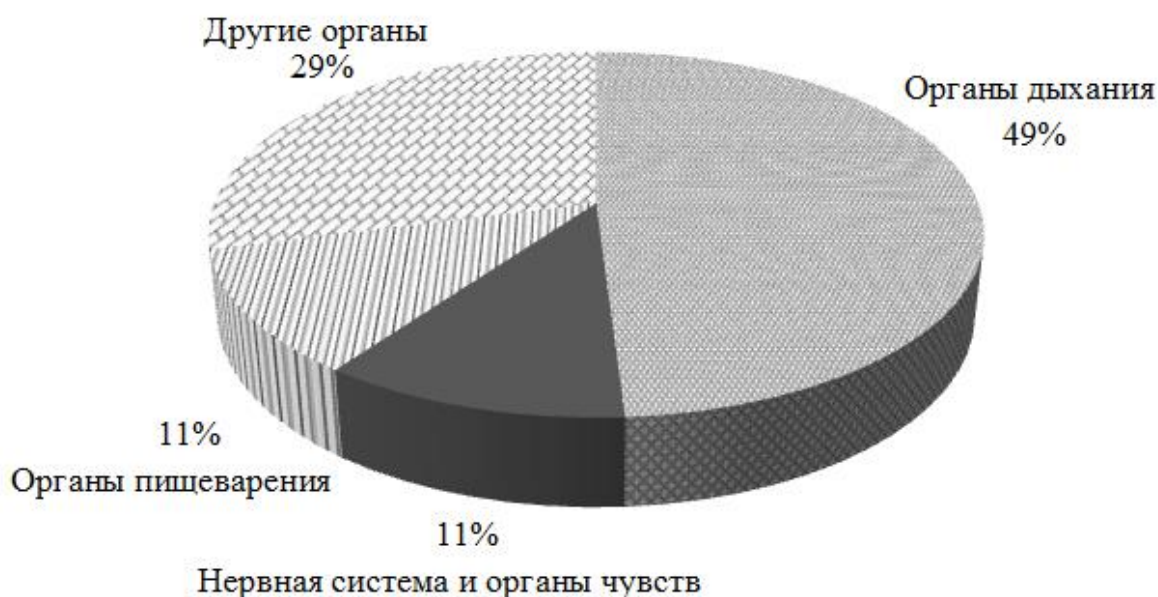


Рис.7. Структура заболеваемости детей г. Саянска

Среди взрослого населения города, как и у детей, наибольшая нагрузка приходится на органы дыхания, индекс опасности составляет 3,1, достаточно высокие уровни риска выявлены по нарушению иммунитета, патологии органов зрения, развития организма и злокачественных новообразований [3]. У взрослых жителей города преобладают патологии органов дыхания -17,7%, в равной степени встречаются нарушения кровообращения -13,0% и нервной системы - 13,9%. Отмечен рост обращаемости населения по поводу патологии крови и

органов кроветворения - в 3,2 раза, эндокринной системы - в 3,5 раза, и новообразований - в 1,5 раза [3,4].

Показатели загрязнения воздушной среды и состояния здоровья населения свидетельствует о неблагоприятной экологической ситуации в исследуемом районе, поэтому необходим постоянный контроль выбросов предприятия и мониторинг состояния различных компонентов экосистем и здоровья населения.

Заключение

Участие предприятий АО «Саянскхимпласт» в атмосферных выбросах г. Саянска составляет 24% и колеблется от 3,6 тыс. тонн до 6,7 тыс. тонн.

Совершенствование технологического процесса на предприятиях объединения позволило сократить количество основных загрязняющих веществ с четырнадцати в 1998 г до шести в 2014г. Из них к первому классу опасности принадлежит винилхлорид, к второму – хлор и дихлорэтан, к третьему – хлористый водород и пыль ПВХ, к четвертому – этилен. Основные объемы выбросов составляют этилен – 49% и дихлорэтан – 48%.

В настоящее время поступление ртути практически исключено, за счет модернизации технологии производства хлора. Однако сохранилось повышенное содержание ртути в некоторых компонентах природной среды района, в частности в почве, что продолжает оказывать негативное воздействие на живые организмы.

Природоохранные мероприятия, проводимые на предприятиях объединения, сдерживают и стабилизируют рост объемов выброса вредных веществ в атмосферу. За счет модернизации производства, реконструкции и других инженерно-технических работ на объединении максимально снизили в 2003 г. поступление в атмосферу аммиака, углерода четыреххлористого и в 2007 г. - формальдегида; уменьшили объем выбросов хлористого водорода на 58% в 2011г, винилхлорида – на 45% и этилена – на 12% в 2013 г., пыли ПВХ – на 33% в 2014 г. Однако до сих пор не решена проблема снижения выбросов в атмосферу хлора.

Таким образом, на предприятиях объединения проводится комплекс планировочных, технологических и специальных работ, который способствует улучшению качества воздуха, но проблема загрязнения природной среды существует и сказывается на здоровье населения города. Канцерогенный риск для населения г.Саянска оценивается как приемлемый, индивидуальный суммарный риск составляет $2,3 \cdot 10^{-5}$. В структуре общей заболеваемости детей преобладают болезни органов дыхания – 48,6%, у взрослого населения также наибольшая нагрузка приходится на органы дыхания, индекс опасности высокий и составляет 3,1.

Для улучшения экологической ситуации в исследуемом районе необходимо дальнейшее совершенствование технологических процессов, усиление инженерно-технического контроля, постоянный мониторинг воздушной среды и улучшение состояния санитарно-защитной зоны вокруг производственных территорий.

Библиографический список

1. АО «Саянскхимпласт» [электронный ресурс] режим доступа <http://www.sibvinyl.ru/> (дата обращения 31.10.2015)
2. Государственный доклад «О санитарно-эпидемиологической обстановке в Иркутской области в 2011 году» / Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Иркутской области. – Иркутск, 2012. – 256с.
3. Дорогова В.Б., Мешакова Н.М., Журба О.М. Оценка производств винилхлорида и поливинилхлорида как источников загрязнения воздушной среды рабочих помещений и их влияние на организм работающих / Дорогова В.Б., Мешакова Н.М., Журба О.М.// Бюллетень ВСНЦ СО РАМН, 2008. - №1(59). – С.83-88.
4. Ефимова Н.В., И.В. Тихонова, О.В. Жигалова и др. Ингаляционный риск здоровью населения на территориях размещения химических предприятий (на примере Иркутской области) // Сибирский медицинский журнал. – 2009. - №5. – С.111-113.

5. Методическое пособие по расчету, нормированию и контролю выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух (Дополненное и переработанное) / ОАО «НИИ Атмосфера», Санкт-Петербург, 2012. – 224с.
6. ОНД-86. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. – Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 84с.
7. СанПиН 2.1.6.1032-01 «Гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест» (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 17 мая 2001 г.). – 9с.
8. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области за 2014 год». – Иркутск: Издательство Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2015. – 337с.
9. Макаров И.А. К вопросу механизма канцерогенного действия винилхлорида / И.А. Макаров, И.В. Федотова // Гиг. труда и проф. заболевания. – 1983. – № 6. – С. 42–45
10. Шабад Л.М. О новом виде профессиональных злокачественных опухолей, вызванных винилхлоридом / Л.М. Шабад, А.О. Генин // Гиг. труда и проф. заболевания. – 1979. – № 7. – С. 41–44.
11. Антонюженко В.А. Отдаленные последствия профессиональной интоксикации винилхлоридом // Гиг. труда и проф. заболевания. – 1989. – № 2. – С. 39–41.
12. Комбинированное действие винилхлорида и дихлорэтана при длительном поступлении в организм / М.Ф. Савченков, Е.П. Лемешевская и др. // Мед. труда и пром. экология. – 2001. – № 1. – С. 23–26.
13. К патогенезу сердечно-сосудистой дисфункции при хронической интоксикации винилхлоридом / В.А. Курляндский, Л.А. Томилина, А.А. Духовная, Н.Н. Стовбур // Гигиена и санитария. – 1978. – № 2. – С. 104–106
14. Биличенко Т.Н., Чигирева Э.И., Ефименко Н.В. и др. Загрязнения атмосферного воздуха и болезни органов дыхания у населения. // Пульмонология. – 2003. – №1. – С. 19–21.
15. О токсичности винилхлорида в хроническом эксперименте / В.И. Глущенко, В.Н. Фоменко, Г.И. Павленко и др. // Гиг. труда и проф. заболевания. – 1980. – № 9. – С. 44–46.



УДК 556.388

К.В. Зиновик¹, А.А. Хвощевская², Е.А. Солдатова³

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НЕЦЕНТРАЛИЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ВОДОСНАБЖЕНИЯ ТОМСКОГО РАЙОНА ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ*

Аннотация. В статье изложены результаты исследований химического состава подземных вод нецентрализованных источников водоснабжения Томского района, используемых в хозяйственно-питьевых целях. В ходе работы изучены порядка 50 водопунктов. В результате сделаны выводы о качестве подземных вод и особенностях их химического состава. Также проведена оценка риска развития неканцерогенных эффектов.

Ключевые слова: химический состав подземных вод, нецентрализованное водоснабжение, качество подземных вод, загрязнение, оценка рисков.

Об авторах:

¹магистрант, Инженерная школа природных ресурсов, Томский политехнический университет, г. Томск, kseniazinovik_1@mail.ru

²к.г.-м.н., доцент, Инженерная школа природных ресурсов, Томский политехнический университет, г. Томск, garibova@yandex.ru

³к.г.-м.н., доцент, Инженерная школа природных ресурсов, Томский политехнический университет, г. Томск, soldatovaea@tpu.ru

* Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 17-77-10017.

K.V. Zinovik, A.A. Khvashevskaya, E.A. Soldatova

CHEMICAL COMPOSITION OF GROUNDWATER OF NON-CENTRALIZED WATER SUPPLY IN THE TOMSKY DISTRICT OF TOMSK REGION

Abstract. *The article presents the results of research of the groundwater chemical composition, which is used for non-centralized domestic and drinking water supply in Tomsky District. Approximately 50 sampling points were studied. As a result, groundwater quality and peculiarities of its chemical composition were evaluated. Hazard quotients were calculated for noncancer risk assessment.*

Keywords: *groundwater chemical composition, non-centralized water supply, groundwater quality, pollution, risk assessment.*

Введение

Изучению проблемы питьевого водоснабжения населения в Томской области и оценке рисков развития негативных последствий потребления природных вод уделено значительное внимание. Результаты исследования химического состава подземных вод Томской области представлены в работах С.Л. Шварцева, А.А. Хвашевской, Е.М. Дутовой с соавторами [1, 2, 3] и других авторов, оценка рисков питьевого водоснабжения проведена в работах Н.В. Кончаковой с соавторами, О.Г. Невидимовой, Е.П. Янкович с соавторами [4, 5, 6].

В Томском районе Томской области подземные воды являются важным источником пресной воды, они используются как для централизованного водоснабжения г. Томска, так и извлекаются частными собственниками в питьевых и хозяйственно-бытовых целях. Зачастую такие частные скважины являются основным источником водоснабжения в сельской местности. Качество подземных вод, отбираемых из скважин на земельных участках, находящихся в частном владении, не контролируется государственными органами [7]. Таким образом, вопросы качества подземных вод и оценки рисков их потребления весьма актуальны, особенно в условиях возрастающей антропогенной нагрузки. Целью данной работы являлось изучение химического состава источников нецентрализованного хозяйственно-питьевого водоснабжения населенных пунктов Томского района и оценка рисков развития неканцерогенных эффектов в результате их использования в питьевых целях.

1. Описание района и методики исследований

Исследуемая территория относится к Томскому району Томской области (рис. 1). Рассматриваемый регион представляет собой возвышенную равнину с абсолютными отметками 200–250 м. Типичен равнинно-всхолмленный рельеф и общий пологий уклон территории. Климат Томского района умеренно-континентальный со среднегодовой температурой от $-0,6$ до $1,0^{\circ}\text{C}$, среднегодовое количество осадков варьирует в интервале 400–550 мм/год [8]. По ландшафтным условиям территория относится к зоне южной тайги провинции умеренного влажного климата [2].

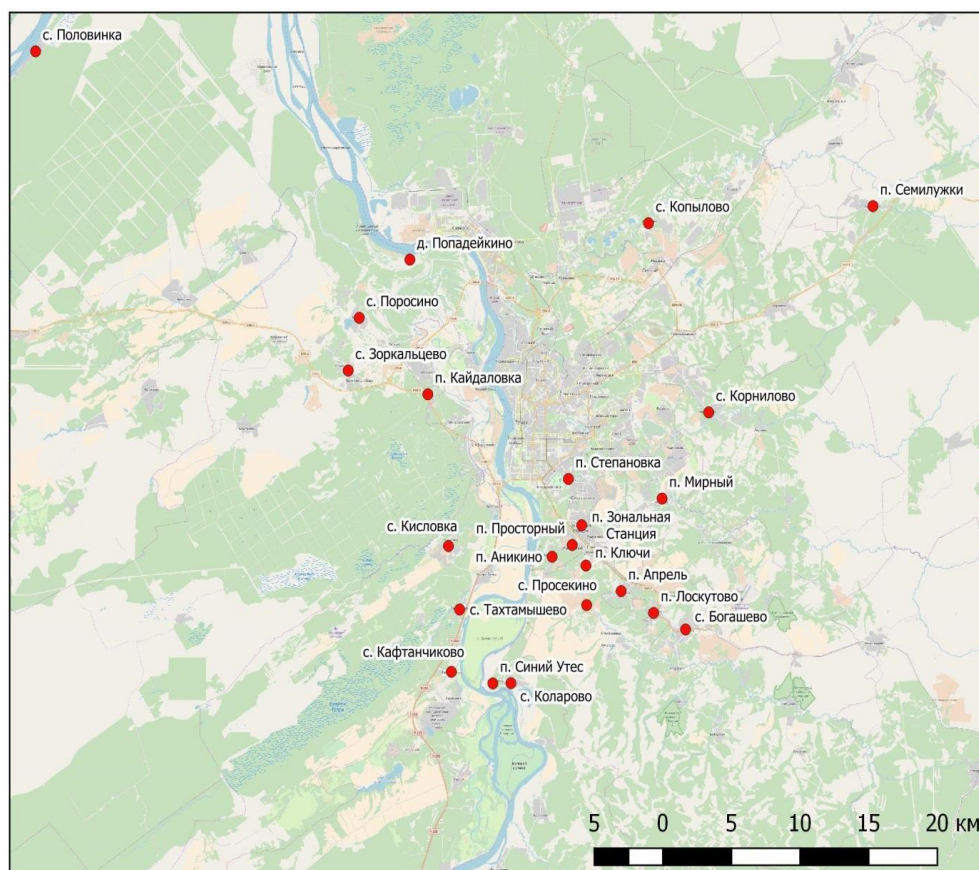


Рис. 1. Расположение района исследований

В работе использованы результаты химического анализа подземных вод, отобранных в период с 2016 по 2017 гг. из частных скважин и колодцев Томского района, используемых для нецентрализованного водоснабжения населения. Глубина пробоотбора варьировала от 12 до 80 метров. В ходе работ было опробовано порядка 50 водопунктов в различных населенных пунктах Томского района (с. Копылово, п. Зональная Станция, п. Апрель, п. Ключи, п. Лоскутово и др.).

Анализ подземных вод выполнен в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета методами титриметрии, потенциометрии, турбидиметрии, ионной хроматографии, фотоколориметрии и инверсионной вольтамперометрии.

Значение коэффициента опасности рассчитано согласно Руководству Р. 2.1.10.–1920–04 [9] опасности по формуле:

$$HQ = \frac{I}{RfD}, \quad (1)$$

где RfD – референтная (безопасная) доза, I – средняя суточная доза при пероральном потреблении химических веществ с питьевой водой, которая рассчитывалась по следующей формуле [9]:

$$I = \frac{C \times V \times EF \times ED}{BW \times AT \times 365}, \quad (2)$$

где I – среднесуточная доза поступления химического вещества в течение жизни, мг/(кг × день); C – концентрация вещества в воде, мг/л; V – величина водопотребления, 2 л/сут; ED – продолжительность воздействия, 30 лет; EF – частота воздействия – 350 дней/год; BW – мас-

са тела человека, 70 кг; AT – период усреднения экспозиции – 30 лет; 365 – число дней в году [9].

2. Результаты

Исследования химического состава показали, что подземные воды Томского района, используемые при нецентрализованном водоснабжении, преимущественно являются гидрокарбонатными кальциевыми. Их минерализация изменяется в интервале 195–1085 мг/л, в основном воды классифицируются как пресные. По показателю pH воды района исследований главным образом нейтральные, реже слабощелочные, значения pH изменяются от 6,6 до 7,95. Среднее значение общей жесткости подземных вод составляет 5,9 мг-экв/л, в районе преобладают умеренно жесткие (3–6 мг-экв/л) и жесткие (6–9 мг-экв/л) воды.

Таблица 1
Химический состав подземных вод нецентрализованных источников водоснабжения Томского района, мг/л

Компонент / показатель	Фоновое значение*	ПДК**	Минимум	Максимум	Среднее	Количество проб для расчета среднего
Значение показателя, мг/л						
pH, ед. pH	7,12	6–9	6,65	7,95	7,38	50
Eh, мВ	–	–	-136	76	-7,57	7
O ₂ раст.	–	–	0,75	6,95	3,26	11
CO ₂ раст.	–	–	3,52	81,4	31,13	48
Перманганатная окисляемость, мгO ₂ /дм ³	–	5	0,27	11,6	1,40	48
NH ₄ ⁺	0,41	2,5	0,072	9,7	0,92	46
NO ₂ ⁻	0,08	3	0,01	0,24	0,05	43
NO ₃ ⁻	1,09	45	0,107	301	11,21	37
PO ₄ ³⁻	–	3,5	0,045	34,8	2,06	18
Fe _{общ}	0,086	0,3	0,04	33,2	4,66	48
Mn	0,067	0,1	0,0037	14,4	0,81	47
HCO ₃ ⁻	312	–	41	586	360,61	50
SO ₄ ²⁻	8,04	500	1,7	235,8	24,76	36
Cl ⁻	12,4	350	0,13	178	16,03	50
Общая жесткость, мг-экв/л	–	7	0,37	17,9	6,01	50
Ca ²⁺	49,8	–	5,5	283	90,52	50
Mg ²⁺	22,1	–	0,73	56,7	17,84	49
Na ⁺	32,3	200	3	169	20,62	48

Продолжение таблицы 1

K ⁺	3,38	–	0,43	16,6	2,03	42
Si	7,05	10	0,43	15,0	8,71	38
Минерализация	457	1000	195	1085	533,12	42
C орг.	5,06	–	1,74	20,8	5,42	7

С неорг.	–	–	2,8	86,6	45,80	7
N общ.	–	–	<1	2,4	1,89	7
<i>Примечания</i> 1. *За фоновые значения приняты средние значения показателей для подземных вод зоны гипергенеза провинции умеренного влажного климата ландшафта южной тайги по С. Л. Шварцеву [10]. 2. **ПДК – предельно допустимая концентрация [11].						

Большинство опробованных вод характеризуются значительными превышениями ПДК железа (до 110 раз) и марганца (до 144 раз) [11]. Максимальная концентрация железа (33,2 мг/л) и марганца (14,4 мг/л) зафиксирована в подземных водах, отобранных из скважины в с. Половинка (табл. 1). Из всей выборки выделяются также подземные воды, отобранные в п. Лоскутово, они характеризуются крайне высокой концентрацией NO_3^- (301 мг/л), повышенной минерализацией (1085 мг/л) и общей жесткостью (17,9 мг/л), что недопустимо для вод, используемых в питьевых целях. В подземных водах, отобранных в с. Казанка и п. Аникино также наблюдаются превышения по общей жесткости относительно ПДК [11]. По показателю перманганатной окисляемости выделяются подземные воды скважины в с. Половинка (11,6 мг/л), что говорит о повышенном содержании органического вещества. Кроме того, особое внимание заслуживают пробы подземных вод, отобранные в п. Мирного и п. Трубачево, которые характеризуются отрицательными значениями E_h , изменяющимися от –136 до –80 мВ, низкими концентрациями растворенного кислорода, которые варьируют от 0,75 до 1,03 мг/л, а также точечно высокими содержаниями NH_4^+ (до 9,7 мг/л) и NO_2^- (0,15 мг/л). Предположительно это связано с окислением органических веществ, поступающих в подземные воды в результате сельскохозяйственной деятельности, поскольку в этом районе распространены сельскохозяйственные предприятия, в частности тепличные и животноводческие комплексы [12]. Помимо того, по органолептическим свойствам, исследуемые воды характеризуются резким запахом сероводорода, что свидетельствует о сероводородном заражении, которое не характерно для верхней гидродинамической зоны [12]. Реже встречается превышение ПДК по кремнию в таких населенных пунктах как п. Аникино, с. Казанка, с. Поросино, п. Просторный, с. Коларово, п. Зональная Станция. Содержание Si варьируется от 0,43 до 15,0 мг/л.

Так же была проведена оценка рисков развития неканцерогенных эффектов для мужского и женского населения в результате потребления подземных вод исследуемой территории на основе расчета коэффициента опасности (hazard quotient, HQ) согласно руководству по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду [12]. Значения HQ относительно содержания NO_3^- , превышающие единицу и свидетельствующие о риске развития неканцерогенных эффектов, наблюдаются в п. Лоскутово. В подземных водах с. Половинка и с. Казанка наблюдаются значения коэффициента опасности выше единицы относительно содержания марганца. В подземных водах п. Зоркальцево, с. Половинка, с. Кафтанчиково и с. Казанка коэффициент опасности превышает единицу относительно содержания железа для мужского и женского населения. Кроме того, существует риск развития неканцерогенных эффектов у женского населения от потребления подземных вод с высоким содержанием железа в с. Тахтамышцево, п. Аникино и с. Кайдалаковка, HQ относительно содержания железа для мужского населения в этих населенных пунктах приближается также к единице.

3. Выводы

Таким образом, исследование химического состава показало, что в подземных водах Томского района, используемых для нецентрализованного водоснабжения, зачастую наблюдаются превышения ПДК для питьевых вод по таким показателям как концентрации

железа, марганца, кремния и значению общей жесткости. Значительно выделяются на фоне других подземные воды, отобранные в п. Лоскутово, в которых зафиксированы превышения нормативных значений по минерализации, общей жесткости, а также крайне высокое содержание нитрат-иона, что делает не возможным их использование в питьевых целях без серьезной водоподготовки. Полученные значения коэффициента опасности показывают, что в ряде населенных пунктов есть риск развития неканцерогенных эффектов у населения при длительном потреблении подземных вод, используемых в качестве источника нецентрализованного водоснабжения. Методика, основанная на расчете коэффициентов опасности, в дальнейшем позволит оценить суммарный риск возникновения негативных эффектов для отдельных органов и систем (ЦНС, иммунная сердечно-сосудистая системы, слизистые оболочки др.) от потребления изучаемых подземных вод населением.

Библиографический список

1. Шварцев С. Л. Геохимия болотных вод нижней части бассейна Томи (юг Томской области) / С. Л. Шварцев, О. В. Серебренникова, М. А. Здвизков, О. Г. Савичев, О. С. Наймушина // Геохимия. – 2012. – Т.50. – №4. – С. 367–380.
2. Хвощевская А. А. Железобактерии в природных водах Обь-Томского междуречья / А. А. Хвощевская, Н. Г. Наливайко, Ю. Г. Копылова // Вода: химия и экология. – 2015. – С. 76–84.
3. Дутова Е. М. Химический и микробиологический состав подземных вод и поверхностных водопроявлений территории Томска / Е. М. Дутова, К. И. Кузеванов, Д. С. Покровский и др. // Материалы региональной конференции геологов Сибири, Дальнего Востока и Северо-Востока Сибири. – 2000. – Т.1. – С. 373–375.
4. Konchakova N.V. Ecological risk assessment of Tomsk region groundwater used for drinking purposes [Электронный ресурс] / N.V. Konchakova, N. S. Ushakova, T. Yu. Aikina // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – Vol. 33(1). – [012022]. – Режим доступа свободный: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/33/1/012022/pdf> (дата обращения: 22.03.2018).
5. Невидимова О. Г. Оценка рисков водопользования на территории Томской области / О. Г. Невидимова, Е. П. Янкович // Известия Томского Политехнического Университета. – 2011. – Т. 318. – №1. – С. 154–158.
6. Янкович Е. П. Химический состав подземных вод как фактор риска для здоровья населения (на примере Томского района Томской области) [Электронный ресурс] / Е. П. Янкович, Н. А. Осипова, В. А. Лыготин, О. Д. Лукашевич, К. С. Янкович // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – №3. – Режим доступа свободный: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=13507> (дата обращения: 22.03.2018).
7. Государственный доклад «О состоянии окружающей среды Томской области в 2015 году» / Ю. В. Лунева, Н. А. Чатурова; под. ред. С. Я. Трапезникова. Департамент природных ресурсов и охраны окружающей среды Томской области, ОГБУ «Облкомприрода». – Томск: Дельтаплан, 2016. – 156 с.
8. Наливайко Н. Г. Экогеохимические особенности родников на территории города Томска // Н. Г. Наливайко, К. И. Кузеванов, Е. М. Дутова // Обской вестник. – 2001. – № 1. – С. 89–98.
9. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду (Р 2.1.10.1920–04). – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 143 с.
10. Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза / С. Л. Шварцев. – 2-е изд., испр. и доп.. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
11. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованного водоснабжения. Контроль качества». – Москва: Минздрав России, 2002.
12. Зиновик К. В. Химический состав подземных вод в районе распространения предприятий агропромышленного комплекса (Томский район) / К. В. Зиновик, А. М. Кицула // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых. – 2018 [принята в печать].



УДК 549.3:553.2(234.852)

*Ю.Н. Иванова^{^1}, Е.Э. Тюкова^{^2}***РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ПИРИТЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НОВОГОДНЕЕ-МОНТО (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)**

Аннотация. С помощью высокочувствительного метода LA-ICP-MS для золоторудного месторождения Новогоднее-Монто (Полярный Урал) была выполнена оценка содержаний элементов-примесей в пирите, прослежено изменение их концентраций в процессе развития минералообразования. Были получены высокие содержания некоторых элементов-примесей в пирите, что может свидетельствовать о наличии мельчайших выделений самостоятельных минеральных фаз этих элементов, которые не были обнаружены микроскопически.

Ключевые слова: пирит, элементы-примеси, самородное золото, LA-ICP-MS, Полярный Урал.

Об авторах:

^{^1} К.Г.-М.Н., М.Н.С., ИГЕМ РАН, Москва, jnivanova@yandex.ru.

^{^2} К.Г.-М.Н., Н.С., ИГЕМ РАН, Москва; НГИЦ РАН, Москва, evgtyuk@mail.ru.

*J. N. Ivanova, E.E. Tyukova***OF THE ELEMENTS-IMPURITIES IN PYRITE OF THE NOVOGODNEE-MONTO DEPOSIT (THE POLAR URALS)**

Abstract. Element-impurities in pyrite of the Novogodnee-Monto deposit (the Polar Urals) were analyzed by LA-ICP-MS method. The element-impurity concentrations of pyrite were tracked in the process of mineral formation. High content of some element-impurities of pyrite in proses of study were received. This fact indicates that minute excretions of the independent mineral phases of these elements. These phases were not detected microscopically.

Key words: pyrite, impurity, native gold, LA-ICP-MS, the Polar Urals.

Введение

Месторождение Новогоднее-Монто расположено на Полярном Урале в пределах Тоупугол-Ханмейшорского золоторудного района, на северо-восточном окончании Войкарского вулcano-плутонического пояса (PZ₂), граничащего с Харбейским (PR₁) блоком [1]. Основными вмещающими образованиями являются отложения вулканогенно-осадочной тоупугольской толщи (S₂-D_{1tp}). Ее разрез здесь представлен пирокластическими породами андезитобазальтового состава и мраморизованными известняками (S₂-D₂, линзы мощностью до 200 м), прорванными интрузивными телами Na-гранитов повышенной основности (собский комплекс, D₂₋₃), кварцевыми монзонит-порфиритами и монцодиорит-порфиритами (конгорский комплекс, D₃-C₁), а также дайками и силлами габбро-долеритов, долеритов и лампрофиров (малоханмейский комплекс, MZ₁) [2, 3].

Были исследованы личные сборы, а также образцы из коллекций И. В. Викентьева (ИГЕМ РАН) и А. П. Трофимова (ИМГРЭ). Изучение сульфидов осуществлялось с помощью рудной микроскопии (микроскоп Nikon DS-5Mc-L2) и сопровождалось анализами на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-5610LV, оснащенный энергодисперсионным спектрометром Link ISIS (аналитик Трубкин Н.В.). Исследования микропримесей в пирите

было выполнено методом LA-ICP-MS в ИГЕМ РАН (прибор ThermoXSeries, лазер NewWave 213; аналитик Абрамова В.Д. [1]). Диаметр луча лазера 40–60 мкм, чувствительность для большинства элементов составляла 0.02–0.05 ppm.

Главными рудными минералами месторождения являются пирит, магнетит, второстепенными – халькопирит; редкими – галенит и сфалерит; крайне редкими – самородное золото, гессит, петцит, алтаит, арсенопирит, As-пирит и кобальтин.

1. Минеральные ассоциации месторождения

Наиболее ранняя группа гидротермально измененных пород представлена магнетит-пиритовой ассоциацией (пирита до 5 об. %), образующей рассеянную вкрапленность (до 3 мм), линейные и линзовидные скопления до 1 см в поперечнике. Пирит присутствует в виде ксеноморфных агрегатов, заключенных в магнетит (рис. 1 а). В единичном случае установлен кобальтин, образующий прожилок в микротрещинке пирита, который обрастается магнетитом (рис. 1 б).

Полиметаллическая ассоциация (пирит+сфалерит+галенит+халькопирит) образует вкрапленность и гнезда в сульфидно-карбонатно-кварцевых прожилках и зонах метасоматически измененных вмещающих пород. Пирит часто диспергирован и состоит из мелких скелетоподобных кристаллитов, в его интерстициях локализуются агрегаты кристаллов гематита. Иногда пирит и халькопирит образуют срастания в виде структур распада (рис. 1 в) [5], в краевых частях которых присутствует вкрапленность кобальтина (~3 мкм). Встречаются кристаллы пирита с зонами (до 10-15 мкм) обогащенными мышьяком (до 3 мас. %) и тонкой (~10

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 14-17-00693-П.

мкм) вкрапленностью арсенопирита с отношением As/S<1 (рис. 1 г). Самородное золото под микроскопом не обнаруживается.

Сульфидно-магнетитовая ассоциация в скарнах проявлена на месторождении локально. Она представлена магнетитом, пирротинном, пиритом (±халькопирит и кобальтин). Пирит катаклазирован и цементируется халькопиритом или агрегатом халькопирит+галенит. В этой ассоциации появляются ксеноморфные обособления самородного золота размером 2-10 мкм (иногда до 40 мкм), локализующиеся в дефектах пирита, на поверхности его кристаллов или в цементирующем пирит халькопирите. Характерно, что в мономинеральном халькопирите вне обособлений пирита самородное золото не обнаруживается. Пробность самородного золота варьируется от 757 до 893. Золото наиболее высокой пробности (893) ассоциирует с кобальтином [3]. В единичных случаях в дефектах халькопирита наблюдаются идиоморфные включения серебра размером менее 60 мкм (рис. 1 д).

Золото-теллуридная ассоциация редко встречается в рудах месторождения. Она представлена каплевидными субмикроскопическими (2-5 мкм) включениями петцита, гессита и самородного золота (758), образующее срастания с микропрожилками серебра (рис. 1 е), локализованных в дефектах пирита. В единичных случаях встречается алтаит (~15 мкм) с высоким содержанием железа (7.5 мас.%), также приуроченный к дефектам пирита.

Наиболее поздняя – кварц-карбонатная ассоциация представлена пирит-карбонатными линейными и линзовидными образованиями.

2. Элементы-примеси в пирите месторождения Новогоднее-Монто

Пирит магнетит-пиритовой ассоциации месторождения по данным LA-ICP-MS характеризуется максимальными содержаниями As (11050 ppm), Co (до 3530 ppm), Ni (774 ppm), Au (12 ppm) и повышенными Te (до 89 ppm) (табл. 1). Пирит полиметаллической ассоциации по данным LA-ICP-MS содержит максимальные концентрации Zn (3130 ppm), Sn (0.4 ppm).

Для пирита золото-сульфидной и золото-теллуридной ассоциации характерны максимальные значения Cu (4520 ppm), Ag (159 ppm), Te (141 ppm), Bi (15 ppm). Пирит из кварц-карбонатной ассоциации содержит максимальные содержания Sb (98 ppm) и Se (363 ppm). Возможно, высокие концентрации некоторых элементов связаны с захватом наноразмерных включений халькопирита, сфалерита, гессита (Ag_2Te), петцита (Ag_3AuTe_2), эмпрессита (AgTe?) и кобальтина (Co, As, Ni).

Таблица 1

Пределы и средние значения содержаний некоторых элементов (ppm) в пирите месторождения Ново-вогоднее-Монто по данным LA-ICP-MS

Ассоциации	n	As	Sn	Se	Ni	Co
Магнетит-пиритовая	14	<u>6–11050</u> 1625	<u>0.08–0.3</u> 0.2	<u>43–337</u> 110	<u>3.3–774</u> 34	<u>144–3530</u> 1938
Полиметаллическая	12	<u>0.6–5287</u> 735	<u>0.09–0.4</u> 0.2	<u>35–313</u> 84	<u>0.02–279</u> 76	<u>0.8–922</u> 288
Золото-сульфидно-магнетитовая в скарнах	7	<u>53–4168</u> 70	<u>0.13–0.3</u> 0.2	<u>5.4–173</u> 11	<u>5–18</u> 11	<u>14–592</u> 90
Золото-сульфидная и золото-теллуридная	5	<u>60–455</u> 142	<u>0.12–0.3</u> 0.23	<u>17–301</u> 104	<u>11–416</u> 57	<u>146–707</u> 378
Кварц-карбонатная	7	<u>0.6–3830</u> 284	<u>0.2–0.36</u> 0.2	<u>101–363</u> 250	<u>0.3–251</u> 14	<u>0.8–920</u> 177
		Au	Ag	Te	Bi	Sb
Магнетит-пиритовая	14	<u>0.05–12</u> 0.6	<u>0.02–64</u> 0.8	<u>0.02–89</u> 7	<u>0.02–4.5</u> 0.15	<u>0.06–15</u> 0.7
Полиметаллическая	12	<u>0.04–1.3</u> 0.44	<u>0.16–14</u> 6	<u>1.3–33</u> 11	<u>0.02–5</u> 0.8	<u>0.05–60</u> 13
Золото-сульфидно-магнетитовая в скарнах	7	<u>0.16–1.2</u> 0.4	<u>0.2–2</u> 0.6	<u>0.5–12</u> 3.5	<u>0.03–0.6</u> 0.1	<u>0.05–0.03</u> 0.2
Золото-сульфидная и золото-теллуридная	5	<u>0.3–2</u> 0.6	<u>0.04–159</u> 4	<u>26–141</u> 50	<u>0.03–15</u> 0.51	<u>0.08–0.65</u> 0.2
Кварц-карбонатная	7	<u>0.07–0.6</u> 0.3	<u>0.03–2.3</u> 0.3	<u>1.2–39</u> 7.7	<u>0.02–0.8</u> 0.1	<u>0.02–98</u> 0.4

В числителе приведены пределы содержаний, в знаменателе – среднее геометрическое; n – количество зерен.

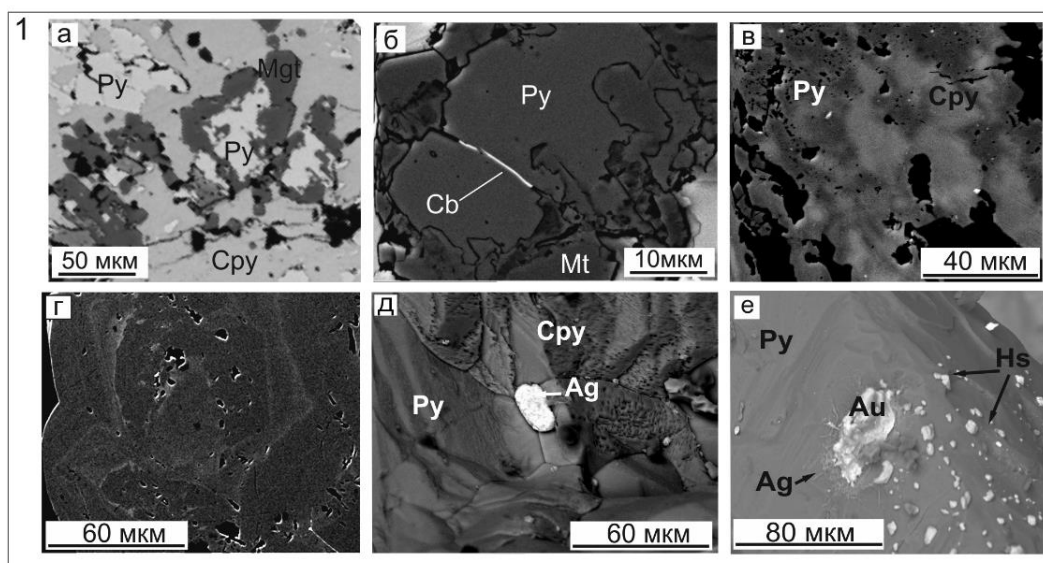


Рис. 1. Минеральные ассоциации руд месторождения Новогодное-Монто: а - ранний ксеноморфный пирит заключенный в магнетит; б – прожилок кобальтина в пирите, изображение BSE; в – структуры распада пирит+халькопирит; г – зональный мышьяковистый пирит с микровключениями арсенопирита (изображение BSE); д – включение самородного серебра в халькопирите, изображение BSE; е – включения гессита, самородного серебра и золота в пирите, изображение BSE

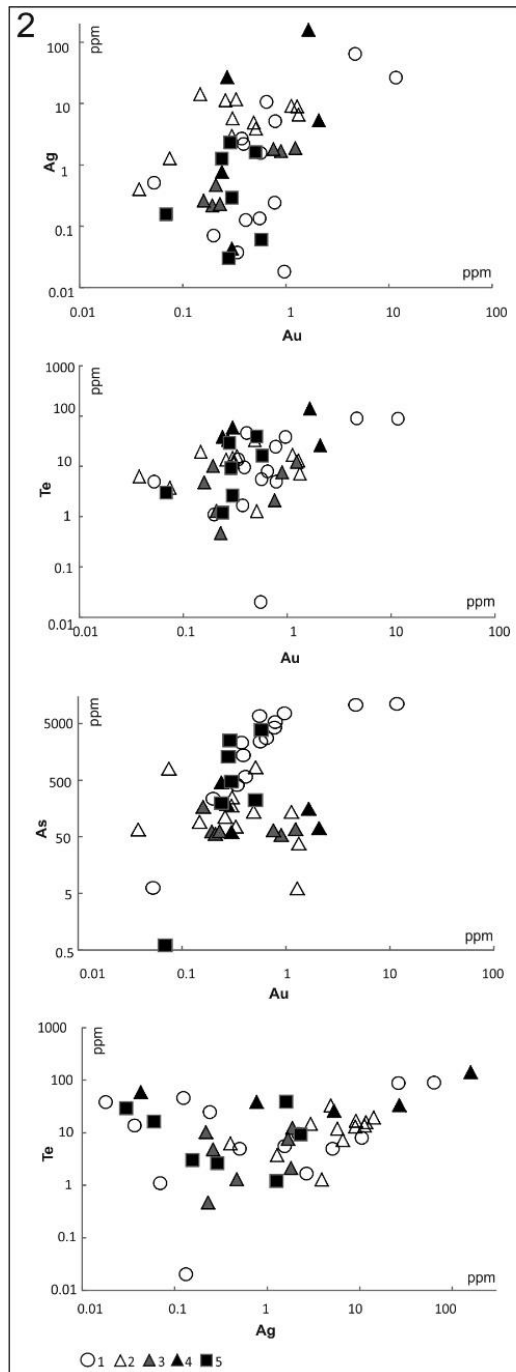


Рис. 2. Бинарные диаграммы содержаний Au, Ag, Te, As (ppm) в пирите по данным LA-ICP-MS. 1–5 – ассоциации в рудах месторождения Новогоднее-Монто: 1 –магнетит-пиритовая; 2 – полиметаллическая; 3 – золото-сульфидно-магнетитовая в скарнах; 4 – золото-сульфидная и золото-теллуридная; 5 – кварц-карбонатная

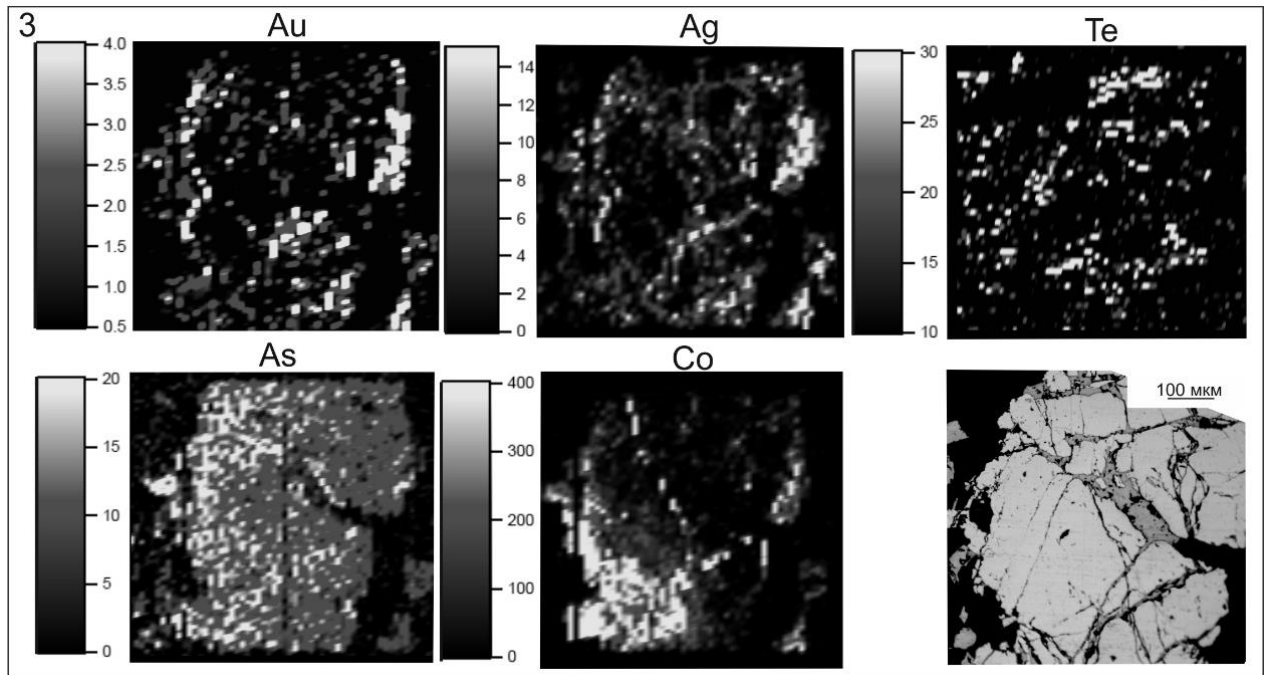


Рис. 3. Карта распределения элементов-примесей в зерне пирита из полиметаллической ассоциации (обр. НМ 46)

По данным LA-ICP-MS прослеживается положительная связь между Au и Ag в пирите магнетит-пиритовой (0.6) и золото-сульфидно-магнетитовой (0.9) ассоциаций. Между Au и Te наблюдается положительная корреляция в пирите магнетит-пиритовой (0.8) и кварц-карбонатной ассоциаций (0.6). Более сильная корреляция Ag и Te наблюдается в пирите магнетит-пиритовой (0.78) и золото-теллуридной (0.9) ассоциациях. Между Au и As связь наблюдается только для магнетит-пиритовой ассоциации (0.7). Между примесями Co и Ni в пирите прослеживается положительная корреляция для магнетит-пиритовой (0.7) и полиметаллической (0.7) ассоциаций, а отрицательная – для золото-сульфидно-магнетитовой ассоциации (- 0.6). Между Co и As в пирите также наблюдается положительная зависимость для магнетит-пиритовой (0.5) и золото-теллуридной (0.5) ассоциаций.

Профильная (бороздовая) абляция зерна пирита из полиметаллической ассоциации методом LA-ICP-MS показала неравномерное распределение большинства элементов-примесей пирита со средними содержаниями (исключая области пиков): **Au 1.3 ppm, Ag 9 ppm, Te 13.1 ppm, Co 177 ppm, Ni 132 ppm, As 6 ppm** (рис. 3, обр. НМ 46). Высокие концентрации Au коррелируют с повышенными содержаниями Ag, но не коррелируют с Te и приурочены к краевым частям зерна пирита. Площадное исследование этого же зерна пирита (режим "картирование") показало, что повышенные концентрации Au и Ag согласуются между собой и тяготеют к краевым частям зерна пирита, тогда как Te локализуется обособленно. Повышенные содержания As и Co принадлежат краевым зонам пирита.

3. Заключение

Таким образом, самородное золото в рудах месторождения ассоциируют в основном с пиритом, в единичных случаях – с халькопиритом. Методом LA-ICP-MS установлено, что пирит ранних рудных ассоциаций характеризуется высокими содержаниями As, Ni, Co, Au, повышенными Se, Ag, Te, а пирит более поздних ассоциаций – повышенными Te, Sb, Bi, Ag, Se. Максимальные содержания золота (до 12 ppm, см. табл. 1) по данным LA-ICP-MS уста-

новлены в пирите ранней пирит-магнетитовой ассоциации, при этом микроскопически видимое золото не обнаружено. В более поздних ассоциациях содержания золота в пирите существенно уменьшаются, но в рудах наблюдается самородное золото размером 10-20 мкм и пробностью 750-800; в контакте с дайкой размер обособлений и пробность золота возрастает (до 40-50 мкм, до 893) и в золото-пирит-магнетитовой ассоциации появляется пирротин [3]. Концентрации золота в пирите ранней магнетит-пиритовой ассоциации принадлежат пределам возможного равномерно-распределенного золота (для кристалла пирита размером 0.05 см – предельное содержание равномерно-распределенного золота по методике [6] составляет около 12.3 ppm), а структурное золото по данным этих исследователей может составлять 1–10 % от равномерно-распределенного. Кобальт, по-видимому, отлагался в виде ранней самостоятельной минеральной фазы (кобальтин), так и содержался в изоморфном виде в пирите и при наложенных процессах мог перераспределиться в более позднюю генерацию кобальтина, проявленную в краевых частях пирит-халькопритового агрегата [5]. Максимальные содержания Те (до 141 ppm, см. табл. 1) установлены в пирите золото-теллуридной ассоциации, вероятно, обусловлены субмикронными включениями теллуридов.

В целом, полученные факты позволяют предполагать, что на месторождении золото в ранних ассоциациях было равномерно распределено в кристаллах пирита, с дальнейшим его укрупнением и переотложением в дефектах пирита на заключительных этапах минералообразования.

Библиографический список

1. Черняев Е. В. Геология золото-скарнового месторождения Новогоднее Монто (Полярный Урал) / Е. В. Черняев, Е. И. Черняева, А. Ю. Седелников // В сб. «Скарны, их генезис и рудоносность (Fe, Cu, Au, W, Sn)». Матер. науч. конф. (XI Чтения Заварицкого А.Н.). – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, – 2005. – С. 131–137.
2. Серавкин И. Б. Эндогенная металлогения золота Урала (обзор, статья 1-я, Полярный, Приполярный, Северный и Средний Урал): Информационные материалы. Ин-т геол. Уфимского отдел РАН / И. Б. Серавкин // Геологический сборник. – 2009. – № 8. – С. 164–176.
3. Soloviev S. G., Geology, mineralization, stable isotope geochemistry, and fluid inclusion characteristics of the Novogodnee-Monto oxidized Au-(Cu) skarn and porphyry deposit, Polar Ural, Russia / S. G. Kryazhev, S. S. Dvurechenskaya // Mineralium Deposita. – 2013. – V. 48. – № 5. – P. 603–627.
4. Викентьев И. В. Микропримеси в пирите золото-порфирового месторождения Петропавловское (Полярный Урал) по данным LA-ICP-MS / И. В. Викентьев, В. Д. Абрамова, Ю. Н. Иванова, Е. Э. Тюкова, Е. В. Ковальчук, Н. С. Бортник // Доклады академии наук. – 2016. – Т. 470. – № 3. – С. 326–330.
5. Иванова Ю. И. Структуры распада как признак метаморфизма руд (на примере месторождений Полярного и Северного Урала) / Ю. И. Иванова, Е. Э. Тюкова, Р. И. Выхристенко // Онтогенез, филогения, система минералогии: Матер. Всерос. конф. / ИМин УрО РАН. Миасс, – 2015. – С. 95–100.
6. Таусон В. Л., Кравцова Р. Г. Оценка примеси золота в структуре пирита эпitherмальных золото-серебряных месторождений (Северо-восток России) / В. Л. Таусон, Р. Г. Кравцова // Записки Всероссийского минералогического общества. – 2002. – № 4. – С. 1–11.



УДК 550.42

А. О. Красоткина^{^1}, Ю.-С. Чен^{^2}, А. Б. Макеев^{^3}, С. Г. Скублов^{^4}

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РУТИЛЕ ИЗ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ИЧЕТЬЮ, СРЕДНИЙ ТИМАН*

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 17-35-50003 и 18-35-00041).

Аннотация. В результате исследования геохимии рутила из проявления Ичетью (Средний Тиман) установлено, что железистый рутил отличается от других типов повышенным содержанием Mn, Cr, Zn, Al, Mg, Mo, Sb, Th, U и Zr. По мере очищения высоконибоиевого рутила от Nb, в нем уменьшается содержание Fe, Mn, Cr, Th и Ag. Температура образования рутила отвечает интервалу 480-630 °C.

Ключевые слова: рутил, редкие элементы, рудопроявление Ичетью, Средний Тиман.

Об авторах:

^{^1} Аспирант, Горный университет, Санкт-Петербург, e-mail: krasotkina93@mail.ru.

^{^2} PhD, доцент, Школа наук о Земле и Космосе Университета науки и технологий Китая, Хэфэй, Китай, e-mail: uxchen07@ustc.edu.cn.

^{^3} Д. г.-м. н., профессор, ведущий научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, e-mail: abmakeev@mail.ru.

^{^4} Д. г.-м. н., главный научный сотрудник, Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, профессор, Горный университет, Санкт-Петербург, e-mail: skublov@yandex.ru.

A.O. Krasotkina, Y.-X. Chen, A. B. Makeyev, S. G. Skublov

GEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS IN RUTILE FROM THE ICHETJU OCCURRENCE, THE MIDDLE TIMAN

Abstract. As a result of the study of the geochemistry of rutile from the Ichetju occurrence (Middle Timan), it is established that ferrous rutile differs from other types in increased content of Mn, Cr, Zn, Al, Mg, Mo, Sb, Th, U and Zr. With the purification of highly niobium rutile from Nb, the content of Fe, Mn, Cr, Th and Ag decreases in it. The rutile formation temperature corresponds to an interval of 480-630 °C.

Keywords: rutile, trace elements, Ichetju occurrence, the Middle Timan.

Введение

Широко известные на Среднем Тимане (Республика Коми) Пижемское месторождение титана и полиминеральное рудопроявление Ичетью обещают быть крайне востребованными как в отношении гигантских ресурсов титана и кварцевых песчаников стекольного качества, так и в возможном расширении перечня перспективных полезных компонентов (редкие металлы – иттрий, цирконий, ниобий, редкоземельные элементы, алмазы и др.). Несмотря на то, что оба объекта на протяжении последних лет являются предметом поисково-оценочных и разносторонних, преимущественно технологических и минералого-геохимических исследований, по-прежнему проблема генезиса оруденения является открытой.

В последнее время при исследовании гидротермальных процессов и связанного с ними оруденения применяется комплексный подход, заключающийся в одновременном изучении изотопно-геохимических характеристик и распределения редких элементов в аксессуарных минералах. Наряду с цирконом, являющимся универсальным геохронометром, в этих целях широко используется рутил [1 и др.].

В настоящей работе приводятся первые результаты исследования геохимии рутила LA-ICP-MS методом из полиминерального рудопроявления Ичетью (Средний Тиман).

1. Геологическая характеристика

Полиминеральное алмаз-золото-редкометалльно-редкоземельно-титановое рудопроявление Ичетью представляет собой горизонт конглобрекчиевых пород со сложной пятнисто-струйчато-линзовидной морфологией тел и выдержанной мощностью от 0.2 до 1.5 м. Породы рудопроявления представлены светло-серыми кварцевыми песчаниками, гравелитами, конгломератами и конглобрекчиями, залегающими между двумя мощными толщами в основании Пижемских мономинеральных кварцевых песчаников (D_{2pz}) стекольного качества и выше ильменит-лейкоксен-кварцевой малоручейской титаноносной толщи Пижемского месторождения Среднего Тимана. Породы рудопроявления Ичетью отличаются разнообразием минерального состава: диагностировано более 50 минералов, главные из которых: кварц, рутил, анатаз, ниобиевый рутил, ильменит, циркон, монацит, колумбит, гранаты, хромшпинелиды, турмалин, ставролит, золото с примесью серебра, кривогранные алмазы уральско-бразильского типа [2].

Содержание TiO_2 в рудных песчаниках варьирует от 2 до 13.5 мас. %. Титановые минералы представлены рядом эволюционирующих фаз от ильменита через Fe-рутил, «псевдорутил» к лейкоксену (эта фаза состоит из сагенитовой решетки рутила и кварца) до игольчатого чистого рутила. Содержание кварца в пижемском лейкоксене изменяется от 15 до 30 %. Преобразование ильменита в лейкоксен происходит при температуре не менее 500 °C [3, 4]. В результате изотопно-геохимического исследования рутила из рудопроявления Ичетью, выполненного локальным методом LA-ICP-MS и «классическим» методом TIMS, установлено, что поступивший из различных источников разновозрастный (предположительно с возрастом около 1000, 1660, 1860 и 1980 млн. лет) рутил претерпел общее для всех его разновидностей гидротермальное воздействие в результате процесса с возрастом около 580 млн. лет [5].

В работе представлены результаты геохимического исследования рутила из шести проб, отобранных только в пределах южного участка рудопроявления Ичетью по меридиональной линии длиной в 3 км между крайними точками опробования: UM-212 – р. Умба, правый берег, Большой карьер; MU-08/7 – р. Умба, левый берег, карьер К-150; MU-08/4 – р. Умба, левый берег, вблизи канавы КУ-1; SM-215 – р. Средняя, правый берег, карьер К-100; PM-201 – р. Пижда, карьер «Золотой Камень», PM-202 – р. Пижда, правый берег. Все пробы отбирались в расчистках стенок карьеров методом сплошной борозды, объем конглобрекчий в каждой пробе составлял 20 литров. Пробы взвешивались, расситовывались, промывались в поле до серого шлиха, затем в лаборатории разделялись в бромформе, определялся выход тяжелой фракции, проводился минералогический анализ. Из тяжелых фракций проб отбиралось по несколько десятков короткопризматических кристаллов рутила или их обломков.

2. Аналитическая методика

Состав рутила по главным элементам был изучен на микрозондовом анализаторе Shimadzu EPMA 1600 в Школе наук о Земле и Космосе Университета науки и технологий Китая, Хэфэй, Китай. Ускоряющее напряжение составило 15 kV, сила тока – 20 nA. Использовались стандарты природных силикатов, данные обрабатывались с помощью стандартной процедуры ZAF-коррекции. Было выполнено 135 анализов.

Редкие элементы в рутиле были измерены методом LA-ICP-MS в той же лаборатории (102 анализа). Подробные условия работы системы лазерной абляции и ICP-MS и обработки данных приведены в работе [6]. Применялись лазер GeLAS 2005 193 нм ArF и масс-спектрометр Agilent 7900 ICP-MS. В качестве газа-носителя использовался гелий. Аргон использовался в качестве добавочного газа и смешивался с газом-носителем через Т-образный соединитель перед входом в ICP-MS. Каждый анализ состоял из замера фона (~20-30 с) и анализа собственно образца (50 с). Содержимое элементов было откалибровано по широко

распространенным стандартам (BCR-2G, BIR-1G, BHVO-2G и GSE-1G), стандарт NIST 610 использовался для калибровки дрейфа сигнала во время анализа. Размер пятна анализа составлял 32-44 мкм. Обработка фоновых и аналитических сигналов, коррекция временного смещения и количественная калибровка выполнена с помощью программы ICPMSDataCal. Сигнал с временным разрешением для каждого анализа тщательно проверялся на скачки содержания каждого элемента, и в большинстве случаев была выбрана только «чистая» часть спектра с плавной интенсивностью сигнала. Точность и воспроизводимость анализа, основанная на повторном анализе стандартов, для большинства редких элементов не хуже $\pm 10\%$ (2σ).

3. Результаты исследования

Ранее было проведено детальное исследование (SEM-EDS) зерен рутила из описанных выше шлиховых проб рудопоявления Ичетью. В результате были выделены разновидности рутила в зависимости от содержания Fe и Nb. Гидротермальная переработка высокониобиевого рутила, содержащего до 24 мас. % Nb_2O_5 , приводит к существенному выносу Nb, вплоть до снижения содержания Nb_2O_5 до значений, не превышающих 1 мас. %. Снижение содержания Nb сопровождается выносом Fe из железистого рутила, слагающего секущие прожилки в ниобийсодержащем рутиле. Выделяются две минеральные ассоциации: первая ассоциация представлена ниобиевым рутилом и колумбитом; во второй ассоциации ильменит замещается железистым рутилом и «псевдорутилом», последний в свою очередь, очищается от примеси Fe и преобразуется в лейкоксоновую фазу в гидротермальных условиях, на что указывает факт перехода железистого рутила в анатаз [7].

Усредненные (медианные) значения содержания редких элементов для выделенных ранее типов рутила приведены в табл. 1. Температура образования рутила, отвечающая интервалу 480-630 °C, оценена с помощью Zr-в-рутиле термометра [8].

Таблица 1

Средний состав (ppm) различных типов рутила (LA-ICP-MS метод)

Компонент	Железистый	Высоко- ниобиевый	Ниобиевый	Умеренно ниобиевый	«Чистый»
	1 (n = 6)	2 (n = 11)	3 (n = 13)	4 (n = 22)	5 (n = 50)
Ti	454365	471512	529035	563754	589142
Nb	8944	96511	50028	18020	1642
Hf	5.19	1.65	1.87	1.22	1.54
Ta	44.9	52.5	59.0	36.2	42.1
W	191	54.5	1146	532	207
Mo	22.9	0.13	0.11	0.09	0.07
Sn	51.0	42.9	19.1	18.6	34.0
Sb	228	85.4	49.5	115	29.7
Th	398	3.50	12.6	2.66	0.88
U	51.0	0.09	0.38	0.55	0.76
Zr	242	31.6	40.3	31.2	27.7
Si	2265	2509	1947	2019	2014
Mg	231	97.5	82.9	83.0	88.5
Al	1576	45.5	25.7	22.0	37.9
Fe	144980	42429	26635	14653	4802
Mn	11225	14.9	1.97	1.36	0.50
Cr	1245	652	631	300	431
V	855	647	403	676	644
Zn	173	14.2	6.7	6.22	6.38
Ag	12.4	12.6	6.8	2.52	0.31
T (°C), [8]	628	490	493	478	480

Данные обоих методов (LA-ICP-MS и WDS) подтвердили предложенное ранее [7] разделение рутила из проявления Ичетью на ниобийсодержащие разновидности, от высоконио-

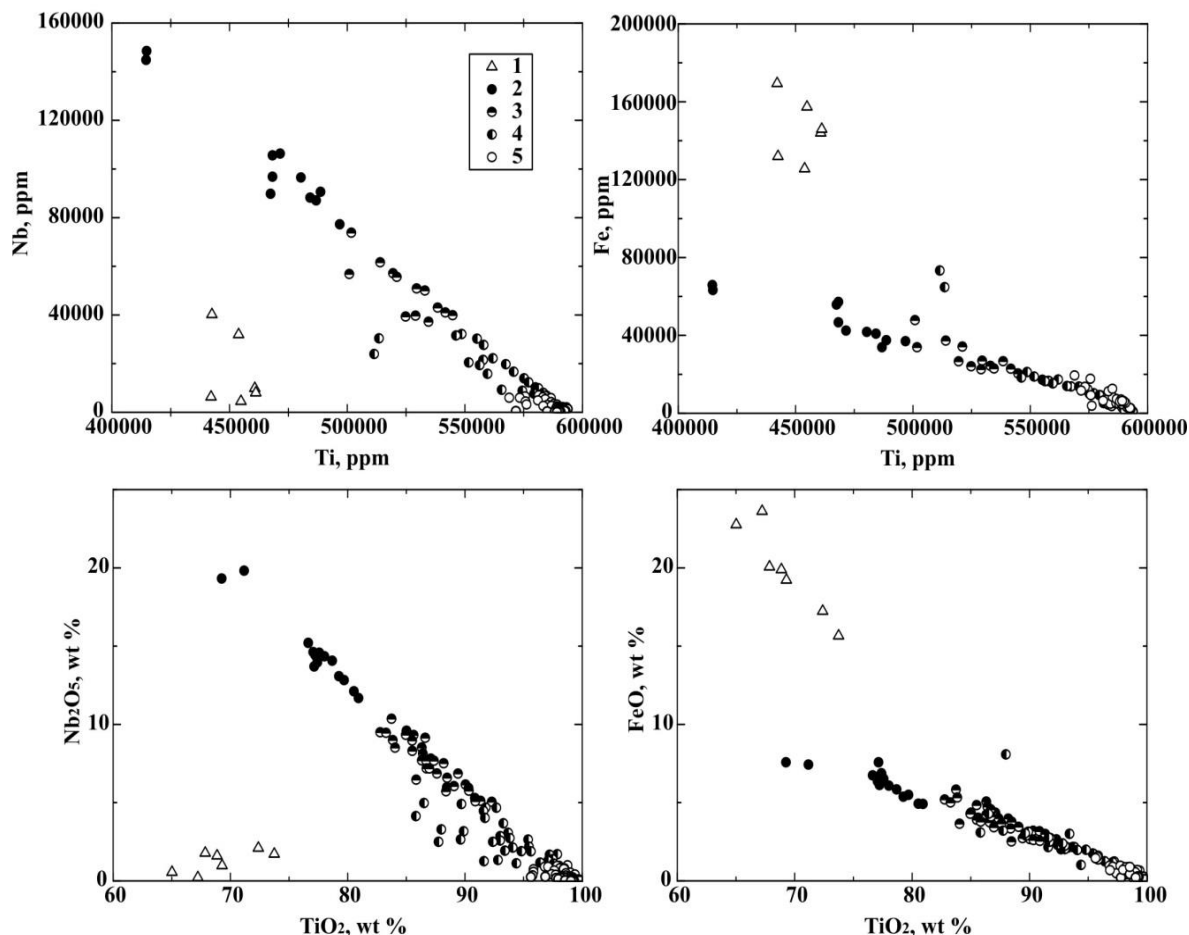


Рис. 1. Соотношение Ti и Nb, Ti и Fe в рутиле из проявления Ичетью по данным LA-ICP-MS (вверху) и WDS (внизу). Здесь и на других рис. цифрами обозначены типы рутила согласно табл. 1

биевых до условно «чистых» по составу, и железистый рутил, слагающий секущие прожилки в ниобийсодержащем рутиле. На рис. 1 точки высокожелезистого рутила (1 группа), содержащего незначительное количество Nb, отстоят от единого тренда рутила с переменным содержанием Nb и Fe (группы 2-5).

По соотношению Nb и Cr рутил преимущественно попадает в поле составов рутила из метапелитов [9 и др.]. Только незначительное количество точек из группы условно «чистого» рутила попадают в область эклогитового (метабазитового) рутила (рис. 2).

Железистый рутил, по сравнению с другими группами, содержит большее количество высокочarged элементов — основных элементов-примесей в рутиле [9]. В нем наблю-

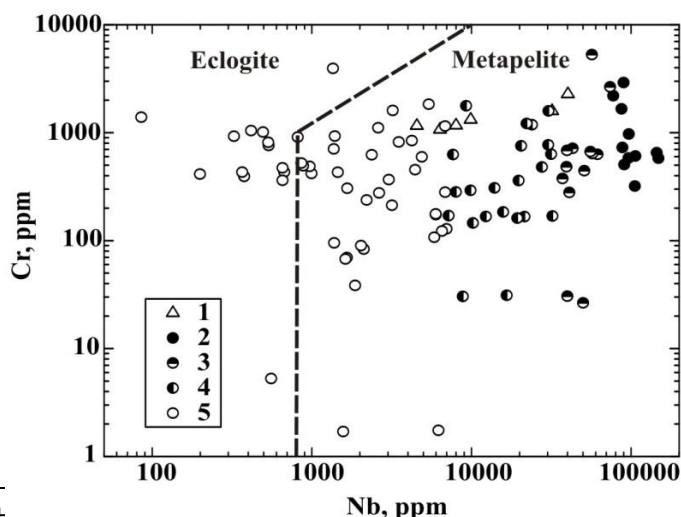


Рис. 2. Соотношение Nb и Cr в рутиле из проявления Ичетью. Пунктиром показана дискриминационная линия для рутила из метапелитов и эклогитов по [9]

дается максимальное содержание Th и U (рис. 3). Примечательно, что для всех типов рутила наблюдается прямая корреляция этих элементов, за исключением «чистого» рутила, точки которого выбиваются из единого тренда и отличаются резко пониженным содержанием Th при неизменном содержании U. Содержание Ta варьирует в значительно меньшей степени, чем Nb, и в целом совпадает для рассматриваемых типов рутила. Соответственно, минимальное Nb/Ta отношение отмечается для «чистого» рутила с пониженным содержанием Nb. Для Hf и Zr характерна положительная корреляция с максимальным содержанием Zr в железистом рутиле (рис. 3). Для Mo и W подобная корреляция отсутствует, повышенное содержание Mo отмечено для железистого рутила, максимальное содержание W – для ниобиевого и умеренно ниобиевого рутила.

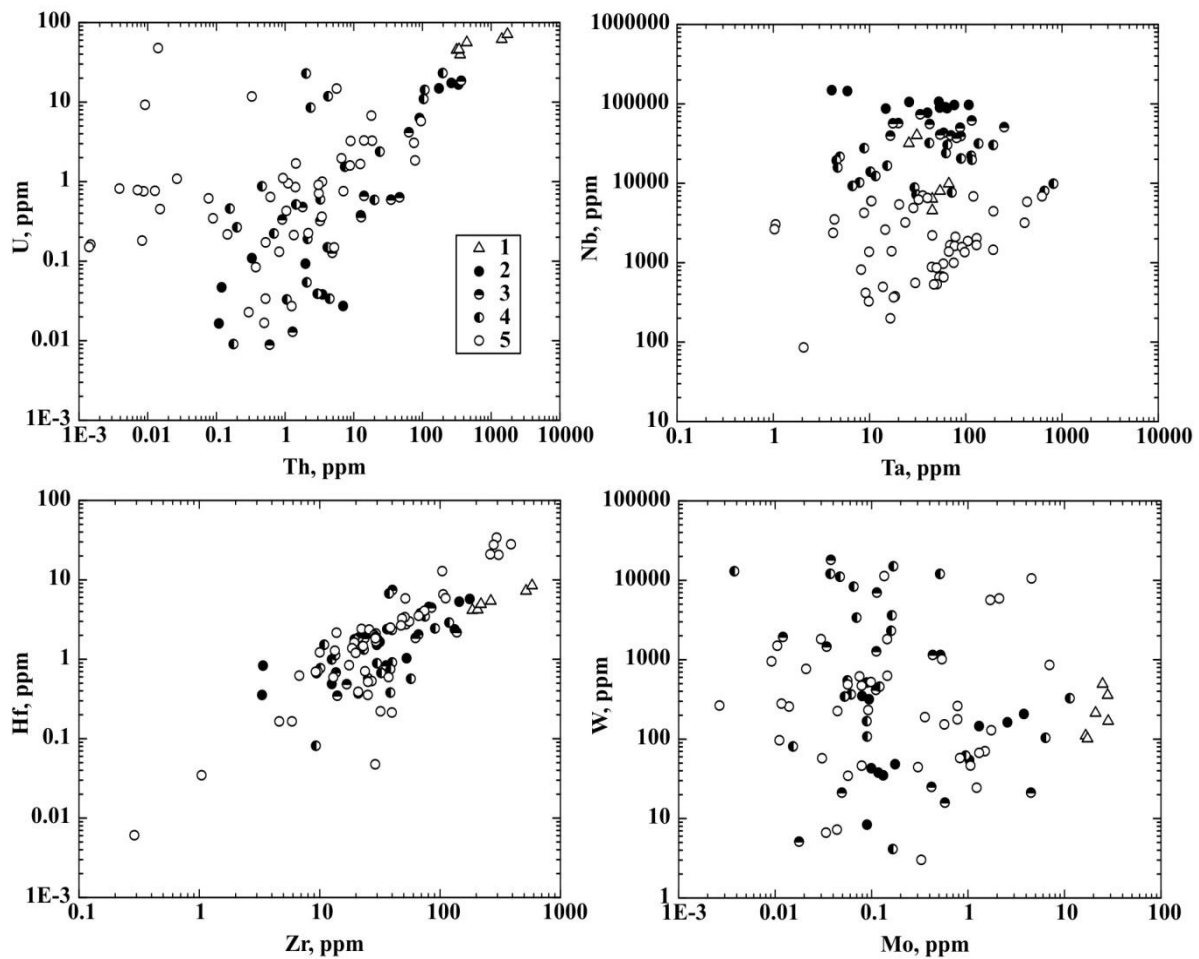


Рис. 3. Соотношение высоkozарядных элементов в рутиле из проявления Ичетью

Наблюдается положительная корреляция Fe и Mn (рис. 4). Железистый рутил отличается максимальным содержанием Mn, в остальных типах рутила по мере очищения от Nb также согласованно уменьшается содержание Fe и геохимически близкого с ним Mn. Похожим образом распределены Al и Mg, за исключением двух фигуративных точек ниобиевого рутила с аномально высоким содержанием Al. Максимальное содержание этих элементов установлено для железистого рутила. Разновидности ниобийсодержащего рутила характеризуются достаточно узким содержанием Mg и широко варьирующим содержанием Al (рис. 4). В целом можно утверждать о тенденции понижения содержания Al в рутиле по мере его очищения (табл. 1), хотя ряд точек составов из группы «чистого» рутила нарушают эту закономерность.

По соотношению Sn и Sb каких-либо четких закономерностей не наблюдается. Фигуративные точки составов рутила попадают в широкое поле в диапазоне содержаний от 1 до 1000 ppm.

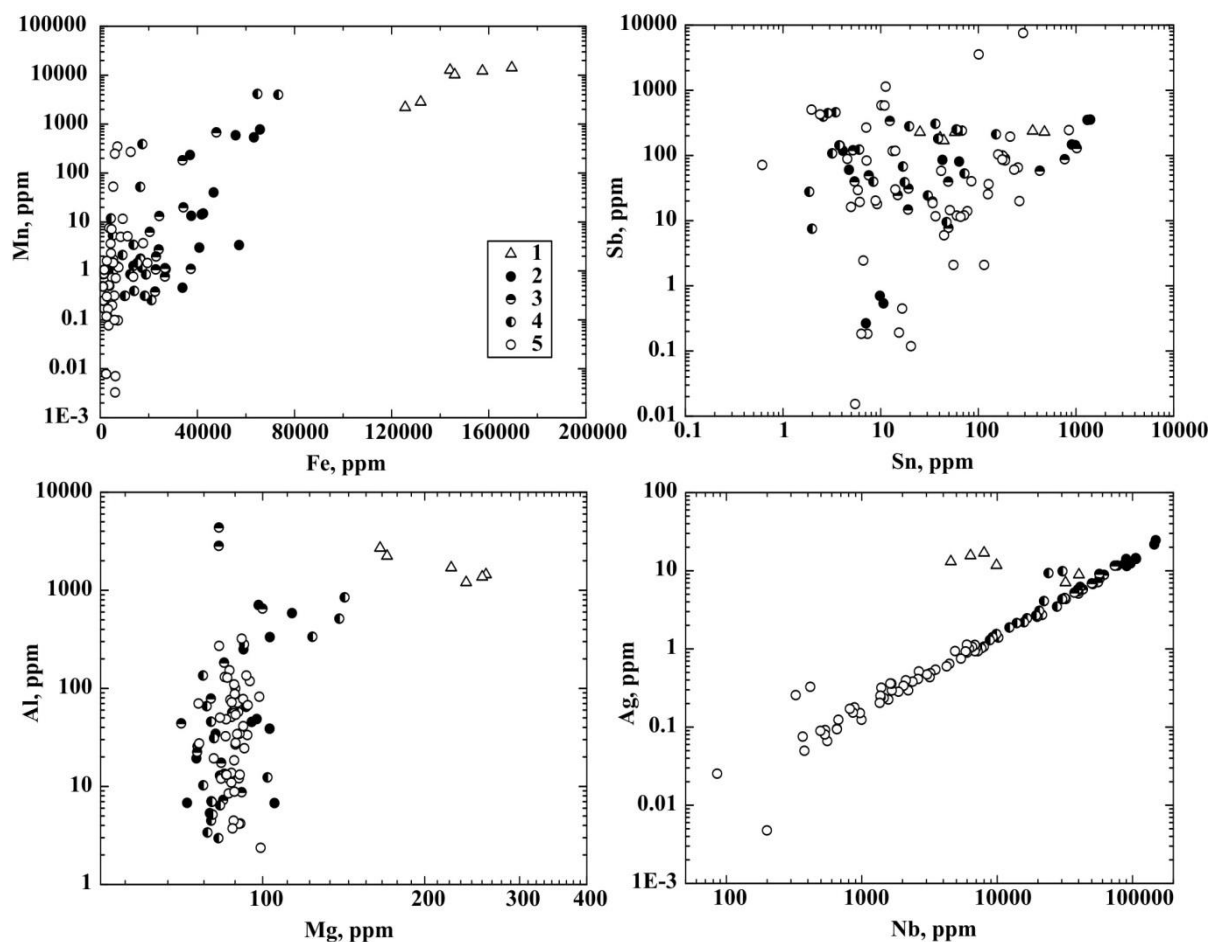


Рис. 4. Соотношение редких элементов в рутиле из проявления Ичетью

Содержание Ag в рутиле из проявления Ичетью демонстрирует сильную положительную корреляцию с содержанием в нем Nb и Fe. Максимальное содержание Ag (около 10-20 ppm) установлено для высоконикобиевого и железистого рутила. Для позднее образованных разновидностей ниобийсодержащего рутила соотношение Ag и Nb имеет практически линейную зависимость (рис. 4). Только в области содержания Ag менее 0.3 ppm эта зависимость «размывается», что, по-видимому, связано с возросшей погрешностью определения Ag при низких его концентрациях.

Заключение

В результате локального исследования (LA-ICP-MS) геохимии рутила из проявления Ичетью, Средний Тиман, установлено, что железистый рутил, присутствующий в виде секущих прожилков в ниобийсодержащем рутиле, отличается от других разновидностей рутила повышенным содержанием Mn, Cr, Zn, Al, Mg, Mo, Sb, Th, U и Zr. По мере очищения высоконикобиевого рутила от примеси Nb, в нем также уменьшается содержание Fe, Mn, Cr, Th и

Ag. Температура образования рутила, оцененная с помощью Zr-в-рутиле термометра [8], отвечает интервалу 480-630 °С.

Библиографический список

1. Plavsá D. Microstructural, trace element and geochronological characterization of TiO₂ polymorphs and implications for mineral exploration / D. Plavsá, S. M. Reddy, A. Agangi et al. // Chemical Geology. – 2018. – Vol. 476. – P. 130–149.
2. Макеев А. Б. Минералогия алмазов Тиммана / А. Б. Макеев, В. А. Дудар. – СПб. : Наука, 2001. – 336 с.
3. Макеев А. Б. Типоморфизм и источники титановых и ниобиевых минералов проявления Ичетью, Средний Тиман / А. Б. Макеев, С. Е. Борисовский // Известия ВУЗов. Геология и Разведка. – 2013. – № 2. – С. 30–37.
4. Макеев А. Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // Минералогия. – 2016. – № 1. – С. 24–49.
5. Скублов С. Г. Первые данные о возрасте (U-Pb метод, TIMS, LA-ICP-MS) рутила из полиминерального рудопоявления Ичетью, Средний Тиман / С. Г. Скублов, А. О. Красоткина, А. Б. Макеев и др. // Записки Горного института. – 2018. – Т. 232 (в печати).
6. Liu Y. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard / Y. Liu, Z. Hu, S. Gao et al. // Chemical Geology. – 2008. – V. 257. – P. 34–43.
7. Красоткина А. О. Типоморфные особенности ниобиевого рутила из полиминерального рудопоявления Ичетью (Средний Тиман) / А. О. Красоткина, М. М. Мачевариани, Н. М. Королев и др. // Записки РМО. – 2017. – № 2. – С. 88–100.
8. Tomkins H. S. The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer / H. S. Tomkins, R. Powell, D. J. Ellis // Journal of Metamorphic Geology. – 2007. – V. 25. – P. 703–713.
9. Zack T. Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies / T. Zack, H. von Eynatten, A. Kronz // Sedimentary Geology. – 2004. – V. 171. – P. 37–58.



УДК 004.9: 540.4 (571.53)

А.О. Михалёв¹, В.И. Гребенищикова²

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И ТЕХНОЛОГИ СОЗДАНИЯ ПУБЛИЧНОГО ГЕОПОРТАЛА ДЛЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ*

Аннотация. В статье описывается процесс разработки веб-геоинформационной системы и связанного с ней веб-ресурса, представляющих общественности результаты научной деятельности Иркутского института геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова. Авторами поднимаются проблемы, связанные с переводом архивных материалов в веб-среду, наличием необходимости в представлении большого числа разнородной информации в удобном для восприятия виде. Описывается концепция разрабатываемой ГИС и используемое свободно-распространяемое программное обеспечение.

Ключевые слова: геоинформатика, ГИС, веб-картография, база данных, геоэкология, геопортал, экологические ГИС, Байкальский регион

Об авторах:

¹Аспирант, инженер-исследователь ИГХ СО РАН, г. Иркутск, e-mail: alexeycomikhalev@gmail.com

²доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник ИГХ СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vgreb@igc.irk.ru

A.O. Mikhalyov, V.I. Grebenshchikova

MAJOR PRINCIPLES AND TECHNOLOGIES FOR DEVELOPMENT OF GEOPORTAL FOR PUBLIC REPRESENT OF GEOCHEMICAL AND GEOECOLOGICAL DATA

Abstract. *The article describes the development of the web-GIS and the web resource associated with it, representing the results of the scientific activity of the Vinogradov Institute of Geochemistry of SB RAS. The author raises problems related to the export of archival materials to the web environment; related to the presence of the need for a visual representation of a large number of heterogeneous information. The author describes the concept of the developed web-GIS and used freely-distributed software.*

Keywords: *geoinformatics, GIS, web mapping, database, geoecology, geoportal, ecological GIS.*

Информационные технологии совершили серьёзный скачок в своём развитии, предоставляя возможность создавать информативные и удобные картографические сервисы, размещенные в сети Интернет. Такие сервисы могут использоваться для множества целей, но в рамках заявленной темы нас интересует применение веб-картографических сервисов научными организациями. Одним из наиболее перспективных направлений, востребованных на современном этапе работы научных организаций России, является представление в сети информации о конкретных результатах научной деятельности, не только в виде статей, но и в виде картографических представлений, существенно более удобных для восприятия. К примеру, результаты экологического мониторинга окружающей среды, представленные при помощи геоинформационных систем (ГИС) и отображенные в картографическом веб-интерфейсе, могут представлять интерес для широкого круга специалистов, для местных властей, а также для обычных граждан, в частности, Байкальского региона. Это весьма выгодно и для авторов данных, поскольку о наличии у специалистов какой-либо научной организации актуальных и необходимых кому-то из внешних потребителей данных, эти потенциальные потребители могут не знать. Однако хранящиеся в авторских архивах результаты исследований зачастую требуют адаптации под новые технологии хранения и обработки пространственной информации. Как нельзя лучше для систематизации и представления таких материалов подходят геоинформационные системы и геопорталы.

Внедрение информационно-картографических систем в практику существенно сдерживается двумя взаимосвязанными проблемами. Первая принципиальная проблема связана с тем, что на интернет-платформе нецелесообразно и даже невозможно представлять всю первичную информацию, поскольку не каждый ученый захочет, чтобы результаты его многолетней работы находились в открытом доступе, и скачать или даже на качественном уровне проанализировать их картографические представления мог любой желающий без согласования с авторами. Это требует замены представления первичных данных – некими метаданными, создающими представление о результатах работ, содержащими информацию с указанием состава работ, контактов авторов, дат и т.п. При этом для того, чтобы вызвать интерес к обращению к авторам, представленные информационно-картографические материалы, не раскрывая непосредственно самих данных, должны обеспечить полное представление об их качестве и информативности.

Нежелательное для многих специалистов представление первичных данных, например, химического анализа компонентов геосистем, выполняемого по большому ряду показателей, можно заменить на некие интегральные высокоинформативные характеристики качества

*Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.127.1.4. (0350-2016-0027) и поддержано грантом РФФИ офи_м № 17-29-05022.

среды уровня «хорошо-плохо», которые понятны для восприятия широкими слоями общественности, но не раскрывают непосредственно первичных данных [1],[2]. Это особенно актуально для Байкальского региона, поскольку, для оценки качества среды уникальных геосистем малоприменимы государственные нормативы качества среды: ПДК, САНПИН и прочие, в соответствии с которыми можно было бы классифицировать информацию о качестве среды на нормальное, допустимое и плохое [3], [4]. Поскольку геопорталы эколого-геохимической природы являются живой системой и должны постоянно дополняться новыми данными, при создании таких систем необходимо предусмотреть разработку автоматизированных методов генерализации и полиэлементной визуализации геохимических данных без потери информативности и с учетом вычисляемого локального или регионального фона [2].

В данной статье описывается разработка прототипа веб-ориентированной геоинформационной системы и связанного с ней веб-ресурса, на котором будут представлены результаты масштабных геохимических исследований учёных Института геохимии СО РАН с 80-90-х годов по настоящее время на территории Прибайкалья и республики Бурятия [2], [4], [5]. В рамках прошлых и текущих исследований был собран большой массив данных по содержанию ряда химических элементов в различных компонентах гео-экосистем (порода, почва, вода, донные осадки, снег и др.), были созданы отдельные тематические базы данных [6]; [7], при этом представляется возможным создать информационную среду, эффективно обеспечивающую и современные исследования.

Веб-ориентированная геоинформационная система должна иметь в своём составе несколько обязательных элементов, без которых невозможна её полноценная работа. Первым элементом является хранилище данных – база данных, в которой храниться вся пространственная, атрибутивная и описательная информация об исследованиях (метаданные). Следующее звено – картографический сервер, обслуживающий карты и данные для их отображения в сторонних клиентах. Картографический сервер связан с базой данных и использует пространственные данные непосредственно из неё. Третий компонент – инструментарий для создания веб-интерфейса, через который пользователь сможет взаимодействовать с картографическим сервисом. На основе этого инструментария и будет создан веб-ресурс. Схема информационного потока представлена на рис. 1.

Архивные материалы работ прошлого века были собраны без GPS-привязки, уровень развития информационных сетевых технологий в те годы не позволял представить результаты работ в удобном и информативном виде конечному потребителю. В связи с этим в рамках работы в первую очередь решалась проблема систематизации и корректного пространственного определения точек. В существующих таблицах за каждым пунктом опробования изначально были закреплены локальные координаты, которые впоследствии были пересчитаны в координаты в проекции WGS-84.

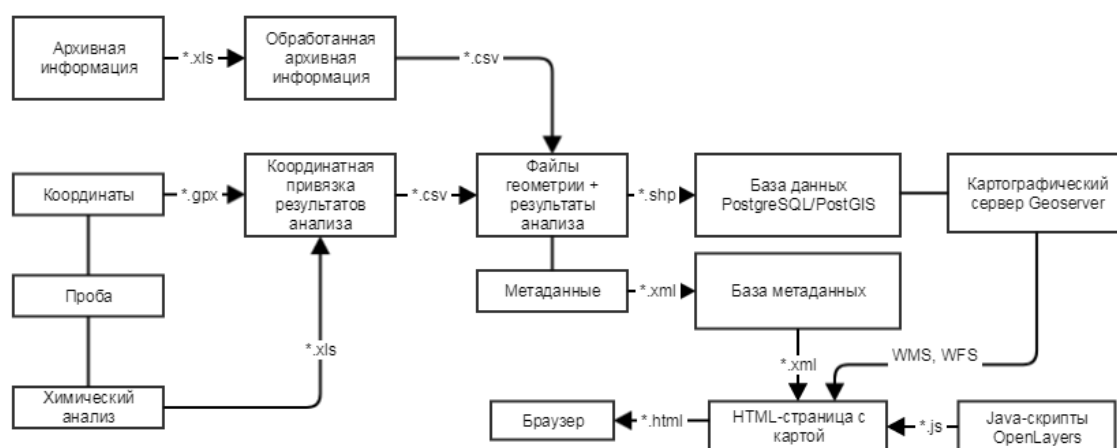


Рис. 1. Схема информационного потока разрабатываемой системы

Создание геопортала требует хранения всех геохимических данных на сервере базы данных, поэтому первым крупным шагом в работе являлось создание базы пространственных данных. Архивные материалы, представляющие собой результаты химического анализа различными методами, были собраны в текстовые файлы csv, и затем экспортированы в формат файлов геометрии shp для более удобной геоинформационной обработки. Позднее весь массив данных был перенесён в СУБД PostgreSQL. Существует расширение PostGIS, позволяющее хранить в базе пространственные объекты, координаты которых записываются в специальное поле геометрии, содержащее информацию о широте, долготе и используемой географической проекции. Перенос в базу данных был выполнен для реализации возможности динамического обновления и более эффективного взаимодействия со средой геопортала. Важно отметить, что поскольку принято решение не публиковать исходные авторские данные, в веб-картографическом интерфейсе содержимое БД будет представлено контурами участков исследований со всей необходимой метаинформацией о составе и авторах работ, и производными от них интегральными картами, например, полиэлементных ассоциаций или уровней техногенной нагрузки [1], [2]. Для контуров каждого объекта исследования созданы

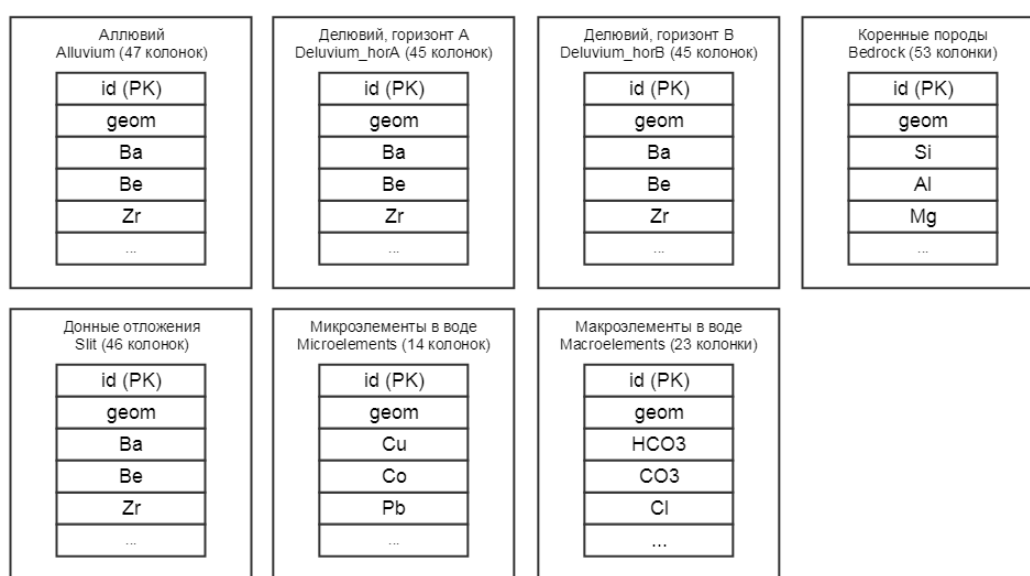


Рис. 2. Логическая модель созданной базы данных

файлы геометрии типа полигон и добавлены в базу данных.

Один из созданных примеров базы данных состоит из следующих тематических блоков: аллювиальные отложения, делювий горизонтов А и В, коренные породы, донные отложения, вода, химические анализы (рис. 2).

В качестве картографического сервера решено было использовать Geoserver— свободное программное обеспечение с открытым исходным кодом, созданное на основе набора инструментов Java. Geoserver позволит запрашивать необходимые файлы геометрии shp напрямую из базы данных PostGIS через сервисы WMS и WFS. при помощи метода GetFeature [8].

В дополнение к Geoserver используется библиотека OpenLayers – набор инструментов, написанный на языке Javascript, также свободно распространяемый и с открытым исходным кодом. Библиотека OpenLayers позволяет очень быстро и легко создать веб-интерфейс для отображения картографических материалов, представленных в различных форматах и расположенных на различных серверах. OpenLayers даёт возможность использовать множество таких полезных функций, как, например, нанесение масштабной линейки, сдвиг карты при помощи мыши, выбор произвольного объекта и получение атрибутивной информации о нём, управление прозрачностью слоёв карты. OpenLayers позволяет создать заготовку html-страницы с блочным элементом div, внутри которого находится карта. Карта использует векторные и растровые слои из Geoserver [9]. Далее необходимо создать дизайн геопортала, используя язык разметки веб-страниц HTML, каскадные таблицы стилей CSS и java-script, чтобы выполнять различные события на веб-странице, как, например, обработку нажатия курсора мыши на видимый слой для вывода во всплывающее окно метаданных. В качестве примера на рис. 3 во всплывающее окно выведена атрибутивная информация о названии и годах работ, содержащаяся внутри файла геометрии shp.

Как и писалось ранее, помимо обработки самой пространственной информации, в рамках работы требуется разработка структуры метаданных. Другими словами, для массива

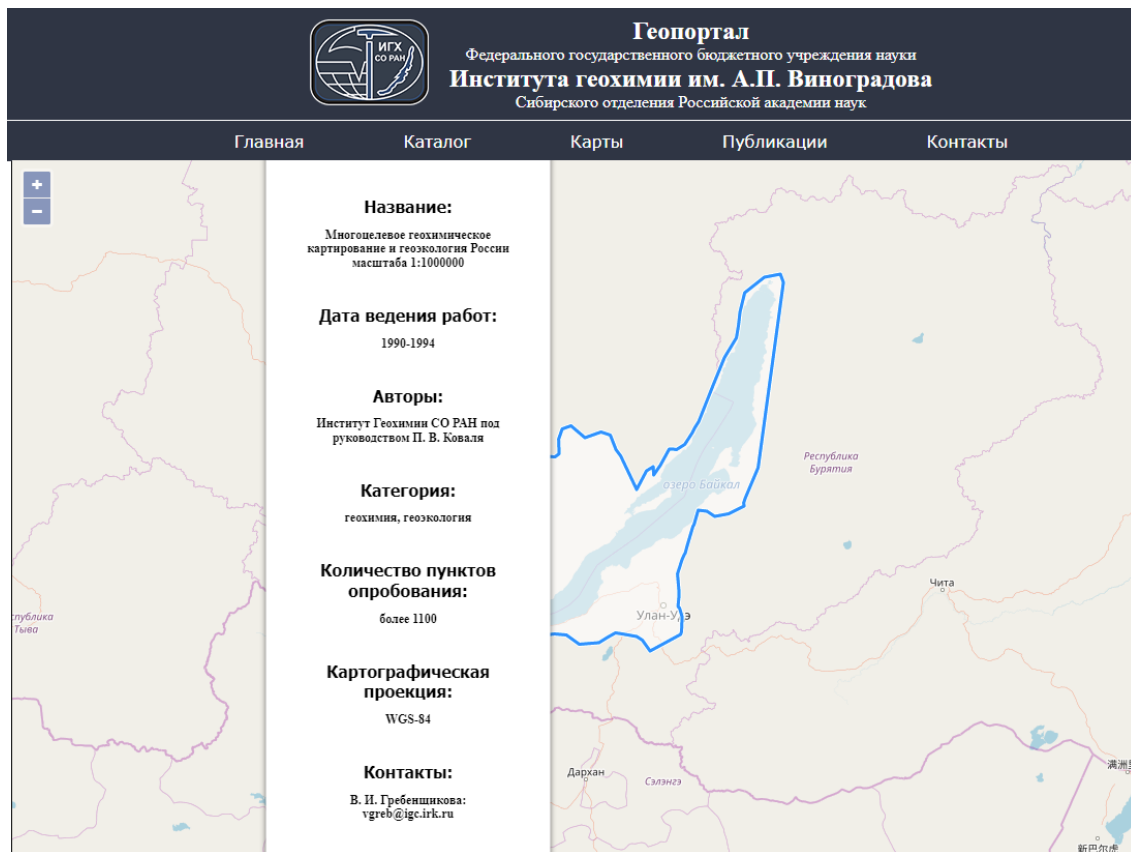


Рис 3. Веб-интерфейс геопортала, реализованный на основе средств OpenLayers

геохимических данных требуется создать удобный в использовании каталог метаданных. В 2003 году Международная организация по стандартизации приняла стандарт ISO 19115 «Географическая информация – метаданные». Стандарт даёт представление об идентификации, качестве, пространственном и временном аспектах, содержании, описании и других свойствах цифровых географических данных. Целью стандарта является предоставление чёткой процедуры для описания цифровых географических наборов данных, с тем, чтобы пользователи могли определить, будут ли хранимые данные необходимы им, и как получить к ним доступ [10]. Также существует развитие стандарта 19115 – стандарт 19139 «Географическая информация. Реализация XML-схемы». Технические требования ISO 19139 призваны стандартизировать метаданные, отвечающие требованиям ISO 19115, кодируя их в XML-файлы. Следование ISO 19115 и 19139 – дело добровольное, но позволяет упростить поиск необходимых данных для пользователей системы, поскольку стандарт на сегодняшний день является одним из наиболее популярных и распространённых в мире. В итоге за каждым слоем карты будет закреплён xml-файл, хранящий его описание. Сами же xml-файлы будут объединены в базу данных, что позволит запрашивать их через поиск по базе.

Разработка веб-геоинформационной системы на данный момент ещё не завершена, поскольку всё ещё не решена задача создания высокоинформативных интегральных карт, характеризующих качество среды. Однако полученные ранее результаты [11] позволяют считать эту задачу достижимой с использованием факторного анализа методом главных компонент в ГИС-варианте [12]. За счет применения метаданных стандарта ISO 19139, максимально подробно и удобно описывающих результаты работ в конкретном районе, при необходимости специалисты других учреждений смогут без труда установить научные контакты с авторами. Достаточно будет посмотреть интересующие участки на карте геопортала, и по щелчку мыши все заинтересованные лица получат всю необходимую, а главное, соответствующую международным стандартам метаданную информацию о нужном исследовании.

Библиографический список

1. Паршин А.В. Интегральные геохимические индикаторы в основе математико-картографического обеспечения экспертных геохимических географических информационных систем / А. В. Паршин, О. И. Демина // Проблемы недропользования. – 2014. – № 2. – С. 53-59.
2. Филимонова Л.М. Оценка загрязнения атмосферы в районе алюминиевого производства методом геохимической съемки снежного покрова / Л. М. Филимонова, А.В. Паршин, В. А. Бычинский // Метеорология и гидрология. – 2015. – № 10. – С. 75-84.
3. Паршин А.В. Геоинформационное обеспечение мониторинга поверхностного слоя вод озера Байкал: диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / А. В. Паршин. – Иркутский государственный технический университет. Иркутск, 2012. – 157 с.
4. Паршин А.В. Критерии оценки геоэкологического состояния вод оз. Байкал / А. В. Паршин, С. А. Шестаков, К. В. Чудненко, Е.П. Савельев // Вода: химия и экология. – 2013. – № 9 (63). – С. 24-31.
5. Гребенщикова В.И. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон) / В. И. Гребенщикова, Э.Е. Лустенберг, Н.А. Китаев, И. С. Ломоносов. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. – 234 с.
6. Гребенщикова В.И. Геоинформационная система «Геохимия окружающей среды Прибайкалья» / В. И. Гребенщикова, А. О. Михалёв, А. В. Паршин А.В. // Свидетельство БД №2018620248, приоритет от 19.12.2017.
7. Паршин А.В. Информационно-аналитическая ГИС-система гидрогеохимического мониторинга приповерхностного слоя вод озера Байкал (БД «Байкал-аквामониторинг»): свидетельство №2013620406 Рос. Федерации / А. В. Паршин, С. А. Шестаков, К. В. Чудненко // заявл. 28.01.2013; опублик. 14.03.2013.
8. <http://gis-lab.info/qa/geoserver-begin.html>
9. <http://gis-lab.info/qa/openlayers-begin.html>
10. Global Spatial Data Infrastructure Association. Spatial Data Infrastructure Cookbook, 2012. – p. 153.
11. Михалев А.О. Разработка Веб-ГИС системы для информирования общественности о результатах научной и учебной геоэкологической деятельности / А.О. Михалев, В.И. Гребенщикова // Проблемы геоло-

- гии и освоения недр Труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета: в 2 томах; Под редакцией А. Ю. Дмитриева, 2016. – Т. 2. – С. 190-191.
12. Паршин А.В. Методические и технические решения геолого-геохимических ГИС для обеспечения комплексных научных исследований золоторудных объектов / А. В. Паршин, А. М. Спиридонов // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2014. – № 3-2 – с. 65-69.



УДК 553.068.4

Мягкая И.Н.¹, Сарыг-оол Б.Ю.², Лазарева Е.В.³, Густайтис М.А.⁴, Жмодик С.М.⁵

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ АУ И АГ В РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ НОВО-УРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ХВОСТОХРАНИЛИЩА*

Аннотация. Экспериментальным путем в рудах и отходах Ново-Урского месторождения (Кемеровская область), выделены группы соединений, с которыми преимущественно связаны золото и серебро; рассчитано количество Au и Ag, содержащиеся в них.

Ключевые слова: благородные металлы, концентрирование, экзогенные условия.

Об авторах:

¹ к.г.-м.н., старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, i.myagkaya@igm.nsc.ru

² младший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, sarygool@igm.nsc.ru

³ к.г.-м.н., старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, lazareva@igm.nsc.ru

⁴ к.г.-м.н., старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, gustaitis@igm.nsc.ru

⁵ д.г.-м.н., зав.лаб., Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, zhmodik@igm.nsc.ru

I.N. Myagkaya, B.Yu. Saryg-ool, E.V. Lazareva, M.A. Gustaytis, S.M. Zhmodik

QUANTITATIVE EVALUATION OF AU AND AG CONTENTS IN VARIOUS COMPOUNDS OF NOVO-URSK DEPOSIT AND ITS TAILINGS

Abstract: Experimentally separated groups of compounds, which are mostly gold and silver in ores, wastes, peat in Novo-Ursk Deposit (Kemerovo region); the amount of Au and Ag contained with them is calculated.

Keywords: precious metals, accumulation, exogenous conditions.

Введение и методы исследования

Направление, связанное с выяснением роли оксидов, углеродистого вещества, сульфидов и халькогенидов, глинистых минералов в концентрировании благородных металлов (БМ)

* Работа выполнена в рамках гос. задания № VIII.72.2.3(0330-2016-0011) в «ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН» и при поддержке РФФИ 16-35-60108 мол-а-дк.

в низкотемпературных условиях, активно исследуется на природных образцах и экспериментально [1-7 и др.]. Несмотря на значительные успехи в исследовании гипергенных циклов Au [8-9 и др.], по-прежнему возникает много вопросов при интерпретации данных о перераспределении Au в профилях выветривания. Мобилизация/осаждение Au в экзогенных условиях определяется: 1) активностью тиосульфатных комплексов, обеспечивающих миграцию элемента при окислительном выщелачивании сульфид-содержащего вещества [10]; 2) формированием соединений Fe(III) (аморфные сульфо-гидроксиды (охры), швертманит и др.), способствующих осаждению металла при разрушении тимо-комплексов Au на окислительном барьере [2]; 3) присутствием углеродистого вещества, сорбцию или переотложение элемента на восстановительном барьере (чему немало способствуют биохимические процессы, генерируемые микроорганизмами) [11-12 и др.].

Объект изучения – Ново-Урское месторождение, связанное с Урской вулканоплутонической структурой Салаирского кряжа Алтае-Саянской складчатой зоны. Месторождение представлено Au-содержащими барит-медно-цинковыми высокосульфидными колчеданными рудами и рудами зоны окисления. На сегодня месторождение отработано, карьер затоплен. Отходы цианирования складировались в естественном логу в два самостоятельных отвала – отходы первичных руд и отходы руд зоны окисления. Природный ручей, дренируя отвалы, превращается в кислый (pH~2). Вещество не закреплялось и в течение времени хранения сносилось в лог на заболоченную территорию. В торфяном и детритовом веществе лога произошло концентрирование тяжелых металлов, Au и Ag. Содержания упомянутых элементов составляют: Cu (от 13 до 15820 г/т), Zn (от 55 до 41300 г/т), Pb (от 34 до 1120 г/т), Cd (от 0.4 до 100 г/т), Se (от 36 до 6060 г/т), Hg (от 2.3 до 11730 г/т); Au (от 0.1 до 345 г/т) и Ag (от 0.2 до 560 г/т) [13-14]. Цель работы – исследование содержания Au и Ag в различных соединениях руд Ново-Урского месторождения и хвостохранилища.

Для изучения выбраны образцы с различным содержанием Au и Ag. Состав и микроморфология зёрен исследованы на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding) с системами микроанализа Aztec Energy/INCA Energy 450+ XMax 80 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd), позволяющими изучать наноразмерные частицы (Аналитический центр ИГМ СО РАН).

С применением методики ступенчатого выщелачивания были изучены формы нахождения Au и Ag в рудах Ново-Урского месторождения и отходах хвостохранилища. Получены количественные данные об изменении содержания Au и Ag, связанных с различными группами соединений (сульфиды, гидроксиды Fe и Al и т.д.) в цепочке: колчеданные руды – руды зоны окисления – отходы. Для экспериментов брались: первичные руды и руды зоны окисления с высокими и невысокими содержаниями благородных металлов; 2) отходы из отвалов обоих типов руд. Разработка месторождения и формирование хвостохранилища осуществлялось более 80 лет назад. Отбор образцов первичных и окисленных руд проводился в породных отвалах, где сохранились образцы руд. Отбор отходов проводился однократно из отвалов отходов, срезав поверхностный слой, непосредственно контактирующий с окружающей средой.

В исходном веществе, до эксперимента были определены содержания БМ, используя ААС (Solar M6). Методика ступенчатого выщелачивания включала последовательное извлечение фракций: В – водорастворимая ($H_2O_{\text{дист.}}$), И – ионообменная (1М р-р ацетата аммония, pH=7), К – кислоторастворимая (1М р-р ацетата аммония, pH=5), ЛО – легкоокисляемая (35% р-р H_2O_2), ВС – восстанавливаемая (2М р-р гидроксиламина гидрохлорида в 25% уксусной кислоте, pH=2), ТО – трудноокисляемая (смесь, состоящая из 20% HNO_3 и 20% H_2O_2), ОС – остаточная (смесь минеральных кислот). Навеска 0.5 г. Содержания Au и Ag в аликвотах определены методом ААС, содержания сопутствующих элементов (Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, Cu, Zn, Pb) – методом ИСП-АЭС (iCAP 6000 Series, Thermo Scientific, USA).

Результаты и обсуждение

Первичные руды сложены пиритом и баритом, присутствуют галенит, халькопирит, сфалерит, вюрцит, арсенопирит, алтаит (PbTe), рутил, кварц, англезит (рис. 1а-б). В алтаите отмечается примесь Ag до 0.64 масс. %. Наблюдаются обособления в виде сульфида Pb с примесью Se (0.29 масс. %), Sb (0.78 масс. %), Te (2.16 масс. %), Ag (2.85 масс. %). Среди сульфосолей установлены теннантит ($\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe}, \text{Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13}$) и тетраэдрит ($\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe}, \text{Zn})_2]\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), которые содержат Ag 0.47 и 0.75 масс. %, соответственно, а также йорданит ($\text{Pb}_{14}(\text{As}, \text{Sb})_6\text{S}_{23}$). Самородное Au не встречено [15]. В отходах первичных руд преобладают барит, пирит и кварц; встречается ярозит. В пирите сохранились включения галенита (1.3 масс.% Se), борнита, арсенопирита, сфалерита, теннантита, халькопирита (с 1 масс.% Ag и 0.5 масс.% Se), алтаита (4 масс.% Se), жеффруайта ($(\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Fe})_9(\text{Se}, \text{S})_8$), теллурида Hg с примесью Ag. В барите обнаружены включения науманнита (Ag_2Se) и селенида Hg со значительной примесью Ag и S ($\text{Hg}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$). Крайне редко в пирите наблюдались включения самородного Au субмикронного размера (пробность 910 ‰, Cu 28.6 ‰, Ag 61.4 ‰). Отходы руд зоны окисления сложены баритом, кварцем, соединениями Fe (III) (гидроксиды и сульфаты), алюмосиликатами (мусковитом, альбитом, хлоритом, микроклином), сохранилось немного пирита [16].

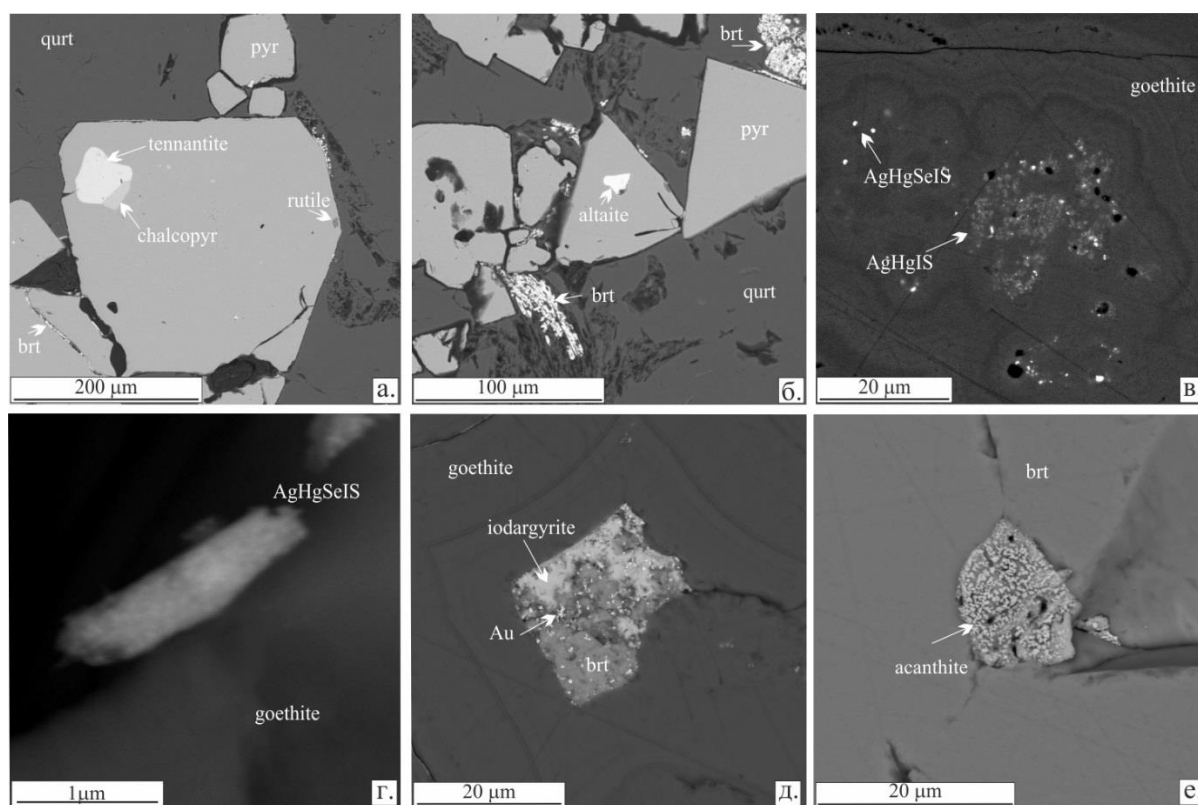


Рис. 1. Минеральный состав первичных руд и руд зоны окисления Ново-Урского месторождения: (а) зерно пирита с халькопиритом, рутилом (rutile), теннантит и барит среди кварца; (б) барит и зерна пирит с алтаитом (altaite) среди кварца; (в) зонально-концентрический гетит (goethite) с зонами из Ag-Hg-сульфо-галидов (AgHgSeIS); (г) кристалл сульфо-галида игольчатой формы с неоднородной, мелкозернистой поверхностью; (д) срастание барита и йодаргирита (iodargyrite) на поверхности, которых Au^0 среди гетита; (е) акантит (acanthite) и барит (brt). Фото в режиме BSE. Фото полированных аншлифов

Руды зоны окисления сложены гетитом (Sb 0.25 масс. % и As до 1.5 масс. %) и ярозитом (Pb 8.5 масс. % и As до 1 масс. %). В рудах распространены: хлорит, каолинит, гидрослюда, барит (с 0.5 масс. % Sr), кварц и, в меньшей степени – пирит, сфалерит, англезит. Au и Ag формируют собственные минералы в рудах этого типа. В гетит-ярозитовом концен-

трически-зональном агрегате по зонам и в полостях (рис. 1в) установлены сложные по составу Ag-Hg-галиды. Выделяются разновидности галидов: I-содержащие без Br и Cl; Br-содержащие с I, Cl. Галиды содержат примеси S, Se и формируют мелкие кристаллы ($\leq 5 \mu\text{m}$) призматической формы с неоднородной, мелкозернистой поверхностью (рис. 1г). Состав сульфо-галидов ближе всего к перрудиту ($\text{Ag}_4\text{Hg}_5\text{S}_5(\text{I}, \text{Br})_2\text{Cl}_2$). Третья разновидность галидов – Ag-галиды (Cl-Br-I) без Hg, по составу соответствует йодаргириту (AgI). Минерал совместно с пористым баритом заполняет крупные полости в гетите (рис. 1д). На поверхности полостей присутствуют частицы Au^0 , размером $\sim 200\text{-}500$ микрометров, часть из которых содержат до 2 масс. % Hg. Кроме того, в барите руд зоны окисления обнаружены включения акантита (Ag_2S ; рис. 1е) и сульфида Ag, который по стехиометрии близок стенбергиту (AgFe_2S_3) или ленаиту (AgFeS_2) [15].

Au из первичных (сульфидных) руд Ново-Урского месторождения выщелачивается главным образом в легко окисляемую (от 0.7 до 7.5 % от валового содержания) и трудно окисляемую (от 93 до 96 %) фракции. Содержание легкоподвижных фракций (В+И+К) Au ниже предела обнаружения. Доли Au, выщелачивающегося в восстанавливаемую и остаточную фракции, достигают 3 % и 1.7 %, соответственно. Чем выше содержание Au в образце, тем больше доля восстанавливаемых и остаточных фракций. В отходах переработки первичных руд, складированных в отвалы, заметно увеличивается доля легкоподвижных (В+И+К=1.7 %) и восстанавливаемой (12.3 %) фракций. Таким образом, происходит перераспределение между формами нахождения элемента в процессе хранения (рис. 2).

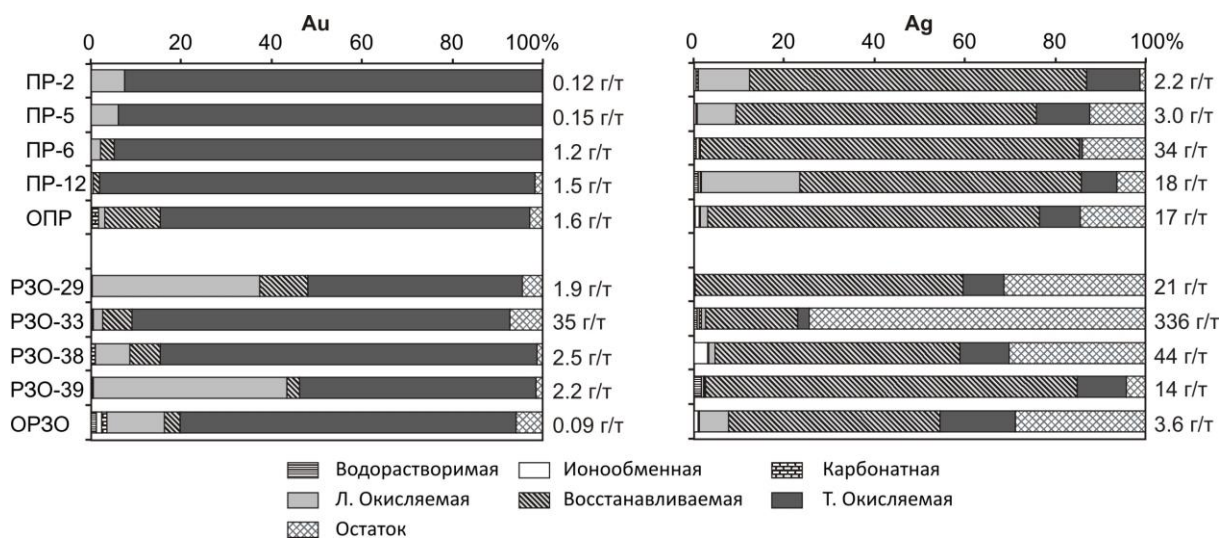


Рис. 2. Формы нахождения Au Ag в первичных рудах (ПР), рудах зоны окисления (РЗО), отходах первичных руд (ОПР) и отходах руд зоны окисления (ОРЗО) Ново-Урского месторождения по данным ступенчатого выщелачивания и валовые содержания элементов в каждой пробе (справа от графика)

Распределение Au по фракциям выщелачивания в рудах зоны окисления и отходах их переработки значительно отличается от распределения в первичных сульфидных рудах (рис. 2). Сумма легкоподвижных фракций колеблется от 0.3 до 1 %, в среднем намного выше содержание легкоокисляемой фракции, но разброс значений в отдельных образцах высокий – от 2.1 до 43 %. В то же время, абсолютные содержания Au, выщелачиваемые в легкоокисляемую фракцию, колеблются очень незначительно – от 0.2 до 0.9 г/т. В связи с этим следует проверить способность реагента удерживать золото в растворе в большем количестве. В рудах зоны окисления выше содержание восстанавливаемой фракции (от 2.7 до 10.6 %). Основная доля Au извлекается в трудноокисляемую фракцию (до 84 %), но в отдельных образцах содержание этой фракции составляет менее 50 % (рис. 2). Значительно, по сравнению с первичными рудами, увеличивается и доля остаточной фракции. Распределение Au по фрак-

циям отдельных образцов руд зоны окисления значительно колеблется, поэтому выявить закономерности изменения, происходящие в складированных отходах руд зоны окисления сложно. Достоверно зафиксировано увеличение содержания в отходах доли легкоподвижных фракций до 3.5%.

Сумма долей легкоподвижных форм Ag в первичных рудах колеблется от 0.8 до 1.8 % (рис. 2). Доля слабоокисляемой фракции колеблется значительно от <0.01 до 21 %. Максимальная доля элемента (от 66 до 84 %) выщелачивается в восстановительную фракцию. Доля трудноокисляемой фракции составляет от 0.8 до 12 %. Довольно значительное содержание Ag приходится на остаточную фракцию – от 1.3 до 14 %. Поскольку распределение между фракциями Ag в отдельных образцах варьирует значительно, оказалось невозможно выделить характерные отличия в распределении для отходов обогащения первичных руд.

В рудах зоны окисления, в среднем, содержание легкоподвижных форм Ag выше, чем в первичных рудах и колеблется от 0.3 до 3.4 %. Доля Ag выщелачивающегося в легкоокисляемую фракцию очень низкая и не превышает 1.4 %. Доля Ag, связанного с восстанавливаемой фракцией в среднем ниже, чем в образцах первичных руд, и колеблется от 20.5 до 82 %. Доля серебра, выщелачивающегося в трудноокисляемую фракцию сопоставима с таковой в первичных рудах и составляет от 2.5 до 10.8 % (рис. 2). Значительно возрастает относительно первичных руд доля остаточной фракции и колеблется от 4.4 до 74 % Ag. Следует отдельно отметить, что самая высокая доля остаточной фракции в образце с самыми высокими содержаниями серебра – 336 г/т. Значимых отличий в распределении по фракциям Ag в отходах переработки руд зоны окисления не установлено. Образец отходов отличается лишь невысокими валовыми содержаниями Ag (рис. 2).

На основании сопоставления данных, ступенчатого выщелачивания с данными минералогических исследований можно сделать предположение о соединениях, с которыми связаны благородные металлы. Известен ряд увеличения устойчивости сульфидов в условиях начальной стадии окисления кислородом, который выглядит следующим образом [17]:

сфалерит < галенит < пирротин < блеклые руды < арсенипирит < халькопирит < пирит.

Основываясь на положении сульфидов в этом ряду можно предположить, что в легкоокисляемую фракцию разлагаются наименее устойчивые сульфиды к окислению – сфалерит, галенит и пирротин, а в трудноокисляемую более устойчивые к окислению сульфиды – арсенипирит, халькопирит и пирит.

Однако, в образцах первичных руд Au преимущественно выщелачивается в восстановительную стадию, при том, что в веществе нет соединений Fe(III), или их доля ничтожно мала. Как говорилось выше, в первичных рудах серебро в качестве изоморфной примеси входит в состав различных минералов, а из собственных минералов установлен только жеффруаит $(Ag,Cu,Fe)_9(Se,S)_8$. Приведённый ряд устойчивости сульфидов не содержит данных о разнообразных минералах, есть сведения только о положении в ряду блеклых руд. Можно сделать предположение, что блеклые руды, или иные Ag-содержащие сульфиды и теллуриды достаточно устойчивы и не разлагаются в легкоокисляемую стадию. Вероятнее всего блеклые руды, имея среднюю устойчивость к окислению, разрушаются в восстановительную стадию. 2М раствор гидроксиламина гидрохлорида в 25% уксусной кислоте, используемые при выщелачивании восстановительной стадии имеют рН 2. Для уточнения этого вопроса требуется проведение дополнительных исследований. На данном этапе мы примем как рабочую гипотезу, что в слабоокисляемую фракцию разрушаются обнаруженные в рудах сфалерит и галенит, в восстановительную – блеклые руды (и возможно другие Ag-содержащие сульфиды и теллуриды), в трудноокисляемую – халькопирит и пирит.

В рудах зоны окисления, где из сульфидов установлено только незначительное количество реликтового пирита, слабоокисляемая фракция Ag почти отсутствует. В этом веществе в восстанавливаемую фракцию выщелачиваются соединения Fe(III), и тут, вероятнее всего, Ag входит как изоморфная примесь в минералы группы ярозита [18]. Но очень большая доля Ag

в рудах зоны окисления приходится на остаточную фракцию. Предполагается, что в эту фракцию разлагаются йодиды Ag, устойчивые в широком диапазоне pH. И именно присутствие йодидов Ag обеспечивает самые высокие содержания элемента в рудах зоны окисления.

Судя по данным выщелачивания, Au из руд большей частью переходит в раствор в трудноокисляемую стадию. Если в первичных рудах можно ожидать, что элемент вполне связан с сульфидами [19], то в рудах зоны окисления были установлены многочисленные самородные выделения элемента. Следовательно, наноразмерные частицы Au⁰ разлагаются сильным окислителем, представленным смесью 20% HNO₃ и 20% H₂O₂. Нужно отметить увеличение более подвижных форм Au от первичных руд к рудам зоны окисления, и от руд обоих типов к соответствующим отходам.

Таким образом, Au и Ag с легкоподвижными соединениями и в рудах, и в отходах совсем немного, порядка 10⁻⁷–10⁻⁵ г/т. В первичных (сульфидных) рудах самые высокие содержания Au приурочены вероятнее всего к трудноокисляемым сульфидам (пирит, халькопирит) и составляют в них 0.02 – 0.47 г/т. Наиболее высокие значения наблюдаются в образцах с наибольшими валовым содержанием Au. В отходах переработки первичных руд содержание Au в трудноокисляемых сульфидах близкое – 0.36 г/т. Ag распределено в основном между двумя фракциями. Содержание его в трудноокисляемых сульфидах составляет от 0.042 до 0.4 г/т, а в блеклых рудах – от 0.0004 до 0.14 г/т (расчёт сделан на содержание только в блеклых рудах).

В рудах зоны окисления, гидроксиды железа совместно с ярозитом (восстанавливаемые соединения), аккумуляровали от 0.02 до 0.98 г/т Au и от 3.9 до 29.5 г/т Ag. В рудах Ново-Урского хвостохранилища установлена прямая корреляция валового содержания благородных металлов (до 19 г/т Au, 573 г/т Ag) и содержаниями самородного золота и йодидов серебра [15].

Заключение

Экспериментальным путем в рудах и отходах переработки руд Ново-Урского месторождения выделены группы соединений, преимущественно концентрирующих Au и Ag. Наблюдается увеличение подвижных форм золота в цепочке первичные руды – отходы переработки первичных руд – окисленные руды – отходы переработки окисленных руд. Установлена зависимость валового содержания Au и Ag и содержания в отдельных группах соединений.

Библиографический список

1. Жмодик С.М. Экспериментальное исследование рампредделения золота на природных сорбентах с использованием радиоизотопа ¹⁹⁵Au / Жмодик С.М., Миронов А.Г., Кренделев Ф.П. // Литология и полезные ископаемые. – 1980. – №3 – с. 153-158.
2. Миронов А.Г. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью метода радиоизотопных индикаторов / Миронов А.Г., Альмухамедов А.И., Гелетий В.Ф., Глюк Д.С., Жатнуев Н.С., Жмодик С.М., Конников Э.Г., Медведев А.Я., Плюснин А.М. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989 – 281 с.
3. Tauson V.L. Gold solubility in the common gold-bearing minerals: Experimental evaluation and application to pyrite / Tauson V.L. // Eur. J. Mineral. – 1999. – V. 11. – Iss 6. – p. 937-947.
4. Ran Y. Adsorption of Au(I, III) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid / Ran Y., Fu J., Rate A.W., Gilkes R.J. // Chemical Geology. – 2002. – V. 185. – p. 33-49.
5. Mikhlin Yu. Understanding the initial stages of precious metals precipitation: Nanoscale metallic and sulfidic species of gold and silver on pyrite surfaces / Mikhlin Yu., Romanchenko A., Likhatski M., Karacharov A., Erenburg S., Trubina S. // Ore Geology Reviews. – 2011. – V. 42. – Iss. 1. – p. 47-54.

6. Радомская В.И. Взаимодействие торфа и его составляющих с ионами золота и палладия в водных растворах / Радомская В.И., Павлова Л.М., Носкова Л.П., Иванов В.В., Поселожная А.В. // Химия твердого топлива. – 2015. – № 3. – с. 28-38.
7. Tagirov B.R. Covellite *cus* as a matrix for “invisible” gold: X-Ray spectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals/ Tagirov B.R., Trigub A.L., Kvashnina K.O., Shiryaev A.A., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Abramova V.D., Kovalchuk E.V. // *Geochim.Cosmoch.Acta*. – 2016. – V. 191. – p. 58-69.
8. Росляков Н.А. Геохимия золота в зоне гипергенеза / Росляков Н.А. – Новосибирск: Наука, 1981. – 239 с.
9. Калинин Ю.А. Золотоносные коры выветривания юга Сибири / Калинин Ю.А., Росляков Н.А., Прудников С.Г., Борисенко А.С., Лебедев В.И. – Новосибирск: Гео. – 2006. – 339 с
10. Benedetti M. Mechanism of gold transfer and deposition in a supergene environment / Benedetti M., Boulegue J. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1991. – V. 55. – Iss. 6. – p. 1539-1547.
11. Ong A.L. Natural organic acids in the transportation, deposition and concentration of gold / Ong A.L., Swanson V.E. // *Garterly of the Colorado School of Mine*. – 1969. – V. 64. – p. 395-425.
12. Куимова Н.Г. Биогенное концентрирование золота в бурых углях на стадии торфообразования / Куимова Н.Г., Павлова Л.М., Сорокин А.П. // ДАН. – 2012. – Т.443. – № 1. – с. 102–107.
13. Мягкая И.Н. Связь корреляций меди, цинка, селена, бария, ртути, серебра и золота в веществе потока рассеяния Урского хвостохранилища с его минеральным составом (Россия, Кемеровская область) / Мягкая И.Н., Сарыг-оол Б.Ю., Лазарева Е.В. // Вестник ВГУ. Серия: Геология. – 2016. – № 2. – с. 122-132.
14. Saryg-ool B.Yu. Redistribution of elements between wastes and organic-bearing material in the dispersion train of gold-bearing sulfide tailings: Part I. Geochemistry and mineralogy / Saryg-ool B.Yu., Myagkaya I.N., Kirichenko I.S., Gustaitis M.A., Shuvaeva O.V., Zhmodik S.M., Lazareva E.V. // *Science of The Total Environment*. – 2017. – V. 581. – p. 460-471.
15. Мягкая И.Н. Формы нахождения золота и серебра в рудах Ново-Урского месторождения / Мягкая И.Н., Сарыг-оол Б.Ю., Лазарева Е.В., Ишук Н.В., Жмодик С.М. // Металлогения древних и современных океанов. – 2017. - № 23. – с. 171-176.
16. Myagkaya I.N. Gold and Silver in a System of Sulfide Tailings. Part 1: Migration in water flow / Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustaitis M.A., Zhmodik S.M. // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2016 – Vol.160. – p.16-30.
17. Свешников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях / Свешников Г.Б. – Л.: ЛГУ, 1967. – 160 с.
18. Dill H.G. The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review/ Dill H.G. // *Earth-Science Reviews*. – 2001. – V. 53. – Iss. 1-2. – P. 35-93.
19. Таусон В.Л. Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов / Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Будяк А.Е. // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – №. 2. – с. 350-369.



УДК 548.5

А. И. Русаков^{^1}, А. А. Шалаев^{^2}, Р. Ю. Шендрик^{^3}, А. К. Субанакоев^{^4}

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ SrBrI, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu²⁺ *

Аннотация. В работе описана методика выращивания монокристаллов SrBrI активированные ионами Eu²⁺. Для повышения оптического качества монокристаллов применена фильтрация расплава от кислород- и водородсодержащих примесей с помощью кварцевого фильтра. Рост производился методом Стокбаргера-Бриджмена в температурном поле с низким градиентом. Полученные кристаллы оптически прозрачные и пригодные для спектроскопических исследований.

Ключевые слова: сцинтилляторы, рост монокристаллов, метод Стокбаргера-Бриджмена.

* Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.125.3.2. (0350-2016-0024) и при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-72-10084).

Об авторах:¹ Младший научный сотрудник, ИГХ СО РАН, Иркутск, rusakov@igc.irk.ru.² Кандидат физ.-мат. наук, доцент, старший научный сотрудник, ИГХ СО РАН, Иркутск, alshal@igc.irk.ru.³ Кандидат физ.-мат. наук, доцент, старший научный сотрудник, ИГХ СО РАН, Иркутск, roshen@yandex.ru.⁴ Кандидат хим. наук, научный сотрудник, БИП СО РАН, Улан-Удэ, subanakov@binm.ru.**A. I. Rusakov, A. A. Shalaev, R. U. Shendrick****SYNTHESIS OF SRBrI SINGLE CRYSTALS OF EU²⁺**

Abstract. In the work, SrBrI single crystals activated with Eu²⁺ ions were grown. To improve the optical quality of single crystals, the melt is filtered from oxygen and hydrogen-containing impurities using a quartz filter. The growth was carried out by the Stockbarger-Bridgman method with the use of a low gradient. The obtained crystals are optically transparent and suitable for spectrometric studies.

Keywords: scintillators, monocrystal growth, Stockbarger-Bridgman method.

Введение

Структурное совершенство, а также химический состав кристалла влияют на эффективность сцинтиллятора. Качество исходной шихты, условия её подготовки и технология выращивания в значительной степени определяют такие сцинтилляционные параметры как квантовую эффективность, кинетику свечения, энергетическое разрешение, пропорциональность и радиационную стойкость.

Выбор метода кристаллизации зависит от свойств вещества. Поскольку кристаллы галогенидов, как правило, гигроскопичны, важным условием при их выращивании является отсутствие контакта расплава с атмосферой. Кроме того, при выращивании, например, кристаллов фторидов во избежание нарушения стехиометрии вследствие летучести компонентов в системе над расплавом должна быть создана специальная атмосфера, содержащая летучие компоненты кристаллизующего вещества. Поэтому наиболее удобным способом кристаллизации в данном случае является метод Стокбаргера-Бриджмена, при котором вещество на всем протяжении процесса находится в замкнутом контейнере.

Для придания кристаллам необходимых свойств (оптических, сцинтилляционных и др.) в их состав часто вводят определенные примеси, что в значительной степени влияет на процессы кристаллизации.

В данной работе был использован способ спонтанного зародышеобразования из-за невозможности интеграции затравочного кристалла в ампулы для роста гигроскопичных кристаллов SrBrI. Поэтому, образование зародышей кристаллов и их последующее разрастание в объемный кристалл были выполнены в той же ампуле.

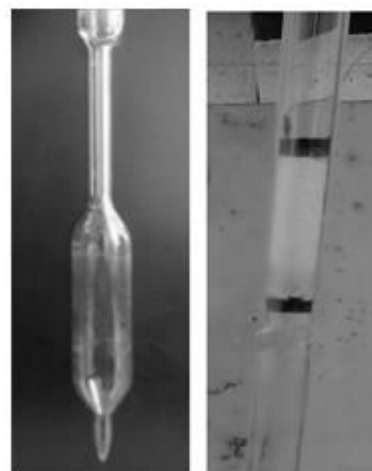


Рис. 1. Кварцевая ампула слева, кварцевый фильтр справа

Рост большинства сцинтилляционных кристаллов щелочноземельных галогенидов требует принимать меры для предотвращения гидратации и окисления расплава в процессе роста кристаллов. Решение об использовании кварцевых ампул для выращивания кристаллов было основано на относительно низкой температуре плавления и теплового сжатия SrBrI при кристаллизации. Для выращивания использовались специально изготовленные кварцевые ампулы (рис. 1).

1. Экспериментальная часть

Подготовка ампулы и шихты к непосредственному росту кристалла состоит из четырех основных этапов: 1) промывка ампулы раствором фтористоводородной кислоты и деионизированной водой; 2) загрузка сырья в ампулу; 3) сушка сырья от воды и расплавление его в ампуле с последующей фильтрацией расплава; 4) герметичное отпаивание ампулы от вакуумной системы.

Для получения оптически прозрачных монокристаллов необходимо предварительно очистить шихту от воды и различных кислород- и водородсодержащих примесей, которые могут являться центрами кристаллизации.

Загрузка шихты в ампулы для дегидратации и последующего роста кристаллов выполнялась в сухом перчаточном боксе.

Для определения температуры плавления системы $\text{SrBr}_2\text{-SrI}_2$ и возможной температуры дегидратации шихтовых материалов использовались термогравиметрический метод (ТГ) и метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Для смешанной системы $\text{SrBr}_2 / \text{SrI}_2$ был также проведен анализ ТГ и ДСК методами. По данным ТГ соединение теряет воду при температурах: 110-150 °C и 160-220 °C, общая потеря в массе 19,52%. ДСК показал точку плавления соединения при температуре 507,6 °C (рис. 2).

Исходные соединения $\text{SrBr}_2 / \text{SrI}_2$ смешивались в молярном соотношении 1:1 [1]. Активатор EuBr_3 добавлялся непосредственно в шихту перед началом сушки. Соединения помещались в кварцевую ампулу, подключенную к вакуумной системе. Производился нагрев до температурных полок согласно термогравиметрическому анализу. На каждой температурной полке сырье выдерживалось не менее 4 часов. Скорость нагрева составляла не более 20-25 °C/ч при постоянном вакуумировании. Наличие остаточной воды отслеживалось с помощью вакуумметра ВИТ-2. При температуре 250-300 °C наблюдается интенсивное выделение газообразного йода.

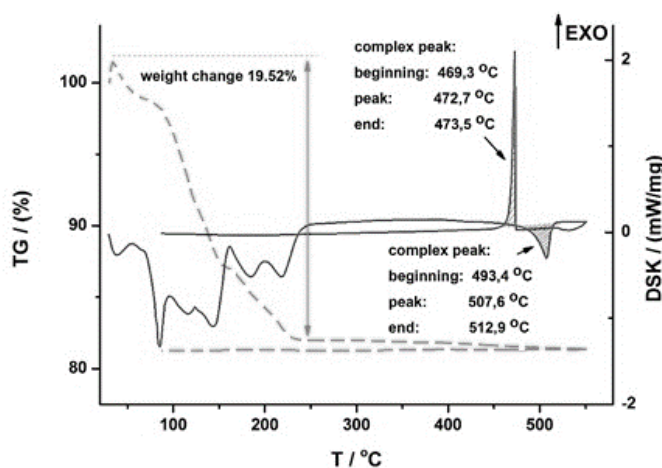


Рис. 2. Термогравиметрический анализ (пунктирная линия), метод дифференциальной сканирующей калориметрии (сплошная линия) для системы $\text{SrBr}_2 / \text{SrI}_2$

Согласно литературным данным, для получения кристаллов SrI_2 большого диаметра, после предварительной сушки, расплавленное сырье фильтруется через кварцевый фильтр [2]. Данная процедура значительно улучшает оптическое качество и сцинтилляционные характеристики получаемых кристаллов. Для проведения фильтрации, расплава исходных соединений была разработана оптимальная конструкция кварцевых ампул (рис. 1), состоящая из двух рабочих объемов, разделенных тонкой кварцевой трубкой. Один объем используется

для предварительной сушки шихты и так же в объеме установлен кварцевый фильтр, пройдя через который расплавленное сырье стекает во второй объем ампулы, затем, второй объем отпаивается при постоянном вакуумировании для дальнейшего роста монокристалла в многозонной термической установке методом Стокбаргера-Бриджмена.

Ампула в печи установлена в центре на штоке в неподвижном состоянии. Тепловое поле печи имеет три зоны. Верхняя часть печи была запрограммирована в качестве одной изотермической зоны нагрева, в которой температура составляла на 20 - 50 °С выше, чем температура плавления соединения. Нижняя часть работает как изотермическая холодная зона, которая была на 50 - 150 °С ниже, чем температура плавления соединения. Средние 4 зоны были использованы в качестве переходной зоны, которая соединяет горячую и холодную изотермические зоны с градиентом температур примерно 4 °С/см.

В начале роста ампула находится внутри горячей зоны. После нагрева и выстраивания температурного градиента, запускается перемещение с постоянной скоростью 1 мм/ч. Рост кристаллов инициализировался из селектора в нижней части ампулы. Поскольку затравочные кристаллы не были использованы, выращиваемый кристалл имел спонтанную ориентацию. Рост кристалла завершается, когда вся ампула находится в холодной зоне. После, запускается программа охлаждения с постоянной скоростью 10 °С/ч до 400 °С, после 400 °С печь отключалась и охлаждение до комнатной температуры протекало по инерции с более низкой скоростью (порядка 5 °С/ч).

На рисунке 3 схематически показано прохождение ампулы через среднюю зону в температурном градиенте. Шток выполняет функцию теплоотвода, т.к. выполнен из материала с высокой теплопроводностью. Ампула находится в стакане из шамотного кирпича с изолирующей прослойкой из огнеупорной ваты. Стакан используется в качестве экрана, чтобы избежать начала кристаллизации от стенок ампулы. За счет этого тепломассоперенос в ампуле направлен сверху вниз.

Из-за гигроскопичности галоидных материалов, должны быть применены специальные методы для защиты образцов кристаллов от воздействия воздуха. После извлечения кристаллов из ампулы, они сразу помещались в пластиковые контейнеры, заполненные вазелиновым маслом. Извлечение происходит в сухом перчаточном боксе.

Для резки кристаллов используется ручная пила с полотном-нитью из нержавеющей стали с алмазным напылением. В качестве смазки использовано вазелиновое масло. Пила компактна по размеру, что позволяет использовать ее внутри перчаточного бокса с сухой атмосферой.

Полировка образцов также проводилась в перчаточном боксе. Образцы были отполированы вручную на ткани для полировки с использованием этило-

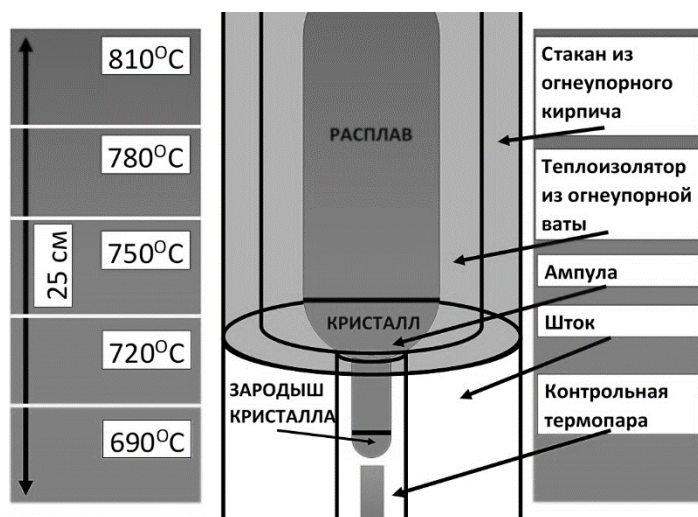


Рис. 3. Ампула роста в температурном градиенте печи

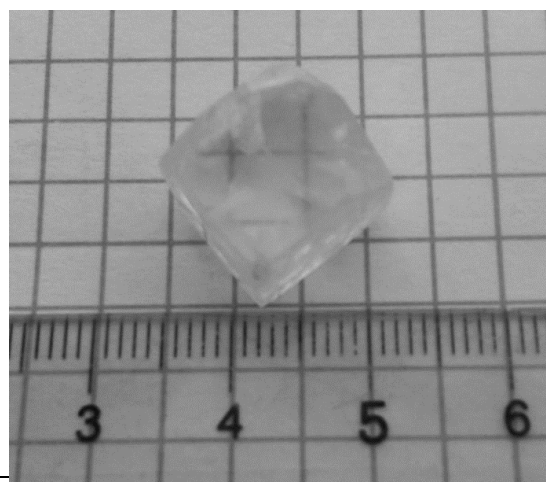


Рис. 4. Образец кристалла SrBrI размером 15 x 15 x 15 мм³

вого спирта в качестве растворителя. После полировки образцы были погружены в вазелиновое масло, что позволило во время измерений избежать их гидратации за счет образования защитной пленки. Так как вазелиновое масло не полностью предотвращает попадание влаги и диффундирует в образец, этот метод только для краткосрочных измерений.

2. Результаты

Благодаря использованию метода фильтрации, а также использованию низкого градиента во время роста удалось улучшить качество и увеличить размер монокристаллов SrBrI. Полученные образцы были оптически прозрачными и достаточно крупными. На рис. 4 показан образец кристалла SrBrI размером $15 \times 15 \times 15 \text{ мм}^3$.

Так как кислород- и водородсодержащие примеси могут выступать в качестве центров кристаллизации, фильтр состоял из кварцевого концентрата, обладающего высокой абсорбционной активностью. Концентрат абсорбирует на своей поверхности кислородные и водородные примеси, даже визуально отмечается повышение прозрачности расплава и отсутствие хлопьев оксидных и гидроксидных включений.

Из-за высокого температурного градиента в кристаллизующемся материале возникают термоупругие напряжения, способствующие дефектообразованию, что ограничивает размер монокристаллов. Недостатком является также улетучивание компонентов расплава из-за локальных перегревов, что приводит к существенным (до 10 %) потерям сырья и декомпозиции расплава. Выбор более низкого градиента был основан на результатах авторов в экспериментах по росту кристаллов BaBrI, в которых наблюдалось улучшение качества и размера получаемых кристаллов [3].

Для полученных образцов монокристаллов SrBrI: Eu²⁺ 0.1 mol. % проводились спектрометрические измерения. На рисунке 5 изображены спектры возбуждения и свечения SrBrI: Eu²⁺ измеренные при 78 К. Для SrBrI: Eu²⁺ наблюдается широкая полоса возбуждения от 230 до 350 нм с пиком возбуждения при 310 нм. Пик спектра свечения наблюдается при 418 нм. Спектр свечения подтверждает, что европий входит в решетку SrBrI в двухвалентном состоянии с характерными для него переходами 5d-4f [4].

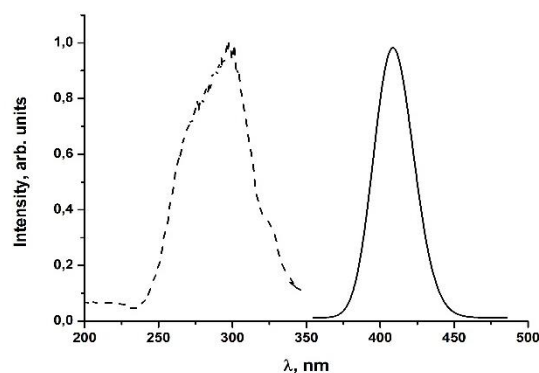


Рис. 5. Спектр возбуждения (пунктирная линия), спектр свечения (сплошная линия)

Световой выход монокристаллов SrBrI: Eu²⁺ 0,1 mol. % оцененный относительно световых выхода кристалла NaI: Tl, составляет порядка 10000 фотон / МэВ. Небольшой световой выход связан с малой молярной долей активатора в кристалле, по литературным данным световой выход кристаллов SrBrI активированных максимальной концентрацией ионов Eu²⁺ (5 mol. %), составляет 50000 фотон / МэВ [5].

Библиографический список

1. Eastman E. D. / E. D. Eastman, N. C. Melhior, A. E. Stickland // Nation Nuclear Energy Ser. – 1950. – Div. IV. – 19 B : Chem. And Metall. of Misk. Materials. – P. 1.
2. Boatner L. A. Bridgman growth of large SrI₂:Eu₂ single crystals: A high-performance scintillator for radiation detection applications / L. A. Boatner, J. O. Ramey, J. A. Kolopus, et al. // Journal of Crystal Growth. – 2013. – Т. 379. – P. 63–68.
3. Русаков А. И. Особенности выращивания монокристаллов BaBrI: Eu²⁺ / А. И. Русаков, А. О. Васильковский, А. К. Субанаков, А. А. Шалаев // Известия ВУЗов. Серия «Физика». – 2014. – Т. 57. – № 12/3. – С. 185–188.

4. Bizarri G. Scintillation and Optical Properties of BaBrI: Eu²⁺ and CsBa₂I₅: Eu²⁺ / G. Bizarri, E. D. Bourret-Courchesne, Z. Yan, S. E. Derenzo // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2011. – V. 652. – P. 234–237.

5. <http://scintillator.lbl.gov/>



УДК 551.583.7 + 54.062

Р.В. Смелый^{^1}, Е.В. Канева^{^2}, А.В. Ощепкова^{^3}, Г.В. Пашкова^{^4}

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА КЕРНОВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗ. ЗУН-ТОРЕЙ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Аннотация. В работе приведено сопоставление результатов определения минерального состава первых 35 горизонтов (0–35 см керна) образцов донных отложений озера Зун-Торей (Восточное Забайкалье) с помощью рентгенофазового анализа и физико-химического моделирования с использованием данных рентгенофлуоресцентного анализа. Методом порошковой рентгеновской дифракции в образцах были установлены: кварц, кальцит, анкерит, доломит, альбит, микроклин и мусковит. Сопоставление результатов количественного рентгенофазового анализа с расчетными данными показало хорошую сходимость результатов по карбонатным минералам и кварцу: разница в процентном содержании составляет не более, чем 4–5%, в верхних горизонтах ~ 10%. Содержания полевых шпатов и слюд расходятся на 12–25%, однако, при рассмотрении общей суммы по силикатам, расчетные и экспериментальные данные хорошо коррелируют между собой.

Ключевые слова: палеоклимат, донные отложения, озеро Зун-Торей, рентгенодифракционный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, физико-химическое моделирование

Об авторах:

^{^1} инженер-исследователь, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, rsmelly@igc.irk.ru

^{^2} к.г.-м.н., старший научный сотрудник, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, kaneva@igc.irk.ru

^{^3} инженер-исследователь, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, oshepkova-anasta@mail.ru

^{^4} к.х.н., старший научный сотрудник, Институт земной коры СО РАН, Иркутск, pashkova.gv@yandex.ru

R. V. Smelly^{^1}, E. V. Kaneva^{^2}, A. V. Oshchepkova^{^3}, G. V. Pashkova^{^4}

DETERMINATION OF THE MINERAL COMPOSITION OF THE BOTTOM SEDIMENTS CORE OF LAKE ZUN-TOREI BY X-RAY DIFFRACTION METHOD AND PHYSICO-CHEMICAL MODELLING USING X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS DATA

Abstract. In this paper, a comparison of the results of the mineral composition determination of the first 35 horizons (0–35 cm of core) of bottom sediments samples of Lake Zun-Torei (Eastern Transbaikalia) by means of X-ray phase analysis and physical-chemical modeling using X-ray fluorescence analysis data is made. Quartz, calcite, ankerite, dolomite, albite, microcline and muscovite were identified by the method of powder X-ray diffraction. Comparison

of the results of quantitative X-ray phase analysis with the calculated data showed good convergence of the results for carbonate minerals and quartz: the difference in the percentage content is no more than 4-5%, in the upper horizons ~ 10%. The content of feldspar and mica diverges by 12-25%, however, when considering the total amount of silicates, the calculated and experimental data correlate well.

Keywords: paleoclimate, bottom sediments, Lake Zun-Torei, X-ray diffraction analysis, X-ray fluorescence analysis, physical-chemical modeling

Введение

Осадочные разрезы континентальных озер представляют собой непрерывные записи изменений природной среды в прошлом. Особый интерес представляют озера Восточной Сибири, исследования осадков которых представляет интерес с точки зрения изучения изменений природной среды и климата континентальных регионов. При палеоклиматических исследованиях озерных осадков используют комплекс методов (литологический, геохимический, палинологический, определение стабильных изотопов и ряд других) [1-6]. Одним из важных индикаторов изменения режима осадконакопления является качественный и количественный минеральный состав, несущий в себе отклик на климатические изменения в прошлом [5, 6]. Носителями информации об изменениях режима осадконакопления и климата водосборного бассейна являются такие минеральные группы, как глинистые минералы, карбонаты, полевые шпаты и некоторые другие [1, 5, 7]. Минеральный (фазовый) состав определяется методом рентгеновской дифракции из порошковых проб. Качественное и в особенности количественное определение минерального состава осадочных горных пород методом рентгеновской дифракции представляет собой сложную задачу по ряду причин, среди которых следует отметить сложность идентификации отдельных минералов, составляющих минеральные группы (глинистые минералы, полевые шпаты, карбонаты и др.), отсутствие стандартных образцов осадков с аттестованным минеральным составом. В работах [7, 8] предложен способ оценки минерального состава озерных осадков, основанный на физико-химических расчетах с использованием данных о содержаниях основных порообразующих элементов. Целью настоящей работы является определение минерального состава озерных осадков методами рентгеновской дифракции и физико-химического моделирования с использованием данных рентгенофлуоресцентного анализа о содержании основных порообразующих элементов.

Объектом настоящего исследования являются донные отложения озера Зун-Торей, расположенного в пределах Торейской впадины на юге Восточного Забайкалья и входящего в систему Торейских озёр. Зун-Торей – бессточное солоноватое озеро, площадь водного зеркала озера составляет 302 км² при глубине около 7 м. В геологическом строении побережья принимают участие палеозойские песчаники, сланцы и филлиты. На севере территории распространены осадочно-вулканогенные меловые породы. Традиционно используемое в научном сообществе для бурения озерных отложений оборудование позволяет получить керны диаметром 6-8 см. Для извлечения палеоклиматических летописей керн донных отложений опробован в непрерывном режиме с шагом 1 см. Из каждого опробованного горизонта отбирался образец осадка, масса которого распределялась для рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов.

В настоящей работе приведено сопоставление результатов определения минерального состава с помощью рентгенофазового и физико-химического анализа, выполненного для первых 35 горизонтов (0-35 см).

1. Методы исследования

Содержания порообразующих оксидов были определены на рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией S8 Tiger (Bruker AXS, Германия), оснащённом рентгеновской

трубкой мощностью 4 кВт с Rh-анодом и Ве-окном толщиной 75 мкм; маской, позволяющей анализировать образцы диаметром 8 мм. Для проведения измерений излучатели прессовали из 200-300 мг порошка в виде таблеток на подложке из борной кислоты (усилие прессования 10 т). Общее время измерения одной пробы составляло около 10 минут. Детали методики изложены в [9, 10].

В табл. 1 приведены диапазоны содержания основных породообразующих оксидов в исследуемых 35 пробах. (ППП в табл. 1 означает потери при прокаливании, определенные при 950° С). Из табл. 1 видно сравнительно не большие вариации содержания оксидов алюминия и кремния, составляющих главным образом силикатные минералы, и значимые вариации оксидов магния, кальция, железа, составляющих карбонатных минералов. Вариации значения PPP также свидетельствуют о наличии карбонатов.

Таблица 1

Диапазоны содержания основных породообразующих элементов.

Компонент	Диапазон содержания, мас. %	Компонент	Диапазон содержания, мас. %
Na ₂ O	1.7-2.2	K ₂ O	2.8-3.2
MgO	6.5-11.5	CaO	7.8-13.4
Al ₂ O ₃	10.1-12.1	TiO ₂	0.37-0.55
SiO ₂	33.4-47.5	MnO	0.08-0.14
P ₂ O ₅	0.12-0.16	Fe ₂ O ₃	2.9-5.9
ППП	8.8-20.5		

На рис. 1 приведена зависимость отношения $SC=(Al_2O_3+SiO_2)/(MgO+CaO+ППП)$ по глубине керна (n – номер пробы), характеризующее соотношение силикатной и карбонатной составляющей. Видно изменение соотношения в верхних десяти горизонтах и сравнительно небольшие вариации отношения SC на более глубоких горизонтах.

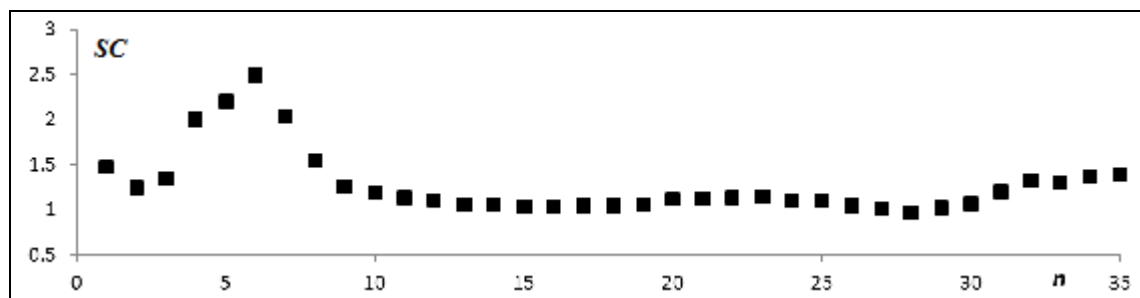


Рис. 1. Зависимость отношения $SC=(Al_2O_3+SiO_2)/(MgO+CaO+ППП)$ по глубине керна (n – номер пробы)

Метод физико-химического моделирования (ФХМ) – один из способов быстрой количественной оценки соотношения минералов в осадках. Расчеты выполняются с помощью программного комплекса «Селектор» [11], который представляет собой набор программных процедур, реализующих алгоритм минимизации свободной энергии методом выпуклого программирования. Решение задачи начинается с подготовки исходного химического состава пробы донных отложений к расчету. Состав осадка пересчитывается: удаляются такие элементы, как титан, марганец, присутствующие в виде изоморфных примесей, и содержащиеся в долях процента в исходной пробе. Затем выполняется подбор вероятных как минеральных, так и многокомпонентных фаз. Рентгенофазовым анализом предварительно определены основные компоненты: кварц, анкерит, кальцит, доломит, полевые шпаты, мусковит и глинистые минералы. Стехиометрические формулы полевых шпатов и слоистых алюмосиликатов определяются с помощью модели твердых растворов – списком минералов, соотношение которых в итоговом решении позволяет отразить стехиометрическую формулу минералов. Разработан-

ная методика расчета и списки миналов твердых растворов подробно описаны на примере моделирования минерального состава байкальских осадков [8].

Данные порошковой рентгеновской дифракции были получены с использованием дифрактометра D8 ADVANCE Bruker, оснащенном детектором VANTEC-1 PSD и зеркалом Göbel при пошаговом режиме съемки в диапазоне дифракционных углов 2θ от 3 до 80 градусов, используя $\text{CuK}\alpha$ источник излучения. Экспериментальные условия были следующими: 40 kV, 40 mA, время экспозиции - 1 с, размер шага - $0.02^\circ 2\theta$, вращение образца - 15 об/мин. Обработка полученных данных была выполнена с использованием пакета программных средств DIFFRAC^{plus}. Образцы были идентифицированы с помощью Базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2 [12] и индцированы с применением программного обеспечения EVA [13].

В программе TOPAS 4 [14] с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [15] определялось относительное содержание фаз. В количественном фазовом анализе по методу Ритвельда оценивается вклад интенсивностей рефлексов отдельных решеток минералов в зависимости от вариации их профильных и структурных параметров. Сумма содержания фаз приводится к 100%.

Кварц в образцах установлен по основным идентификационным пикам, наиболее сильными из которых являются максимумы 011 в диапазоне $26.3\text{--}26.8^\circ 2\theta$, 100 ($2\theta \sim 20.6\text{--}20.9^\circ$), 112 ($2\theta \sim 49.8\text{--}50.2^\circ$), и другим менее интенсивным. Мусковит идентифицируется по наиболее сильным рефлексам 002, $\bar{1}11$ и 116, располагающимся в диапазонах угла 2θ : $8.3\text{--}9.0^\circ$, $19.4\text{--}20.0^\circ$ и $34.6\text{--}35.2^\circ$ соответственно. На присутствие кальцита однозначно указывает интенсивная линия рефлекса 104, расположенная в интервале $29.2\text{--}29.8^\circ 2\theta$, тогда как максимумы 104 доломита и анкерита в диапазоне $30.4\text{--}31.3^\circ 2\theta$ накладываются друг на друга. Утверждать о наличии анкерита в образцах можно по менее интенсивному рефлексу 009 в области $50.5\text{--}50.9^\circ 2\theta$, у доломита эта линия немного смещена в область больших углов ($2\theta \sim 50.9\text{--}51.1^\circ$), часто наблюдается их уширение. В образце установлены альбит и микроклин. Основное различие дифракционных картин этих полевых шпатов в образцах заключается в положении наиболее интенсивного пика 002: у альбита он наблюдается в диапазоне $27.6\text{--}28.2^\circ 2\theta$, а у микроклина - $34.2\text{--}35.0^\circ 2\theta$.

В таблице 2 приведены номера эталонных карточек базы PDF-2 [12], названия минералов, используемые для количественного анализа, их химические формулы, параметры решеток и пространственная группа.

Таблица 2

Информация о структурных данных эталонных кристаллических решеток

Номер	Название	Химическая формула	Симметрия, пр. гр.	Параметры эл. ячейки
01-070-3755	Quartz	SiO_2	Тригональная $P3_121$	$a = b = 4.9158$ $c = 5.4091$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
00-009-0466	Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Триклинная $C\bar{1}$	$a = 8.144$ $b = 12.787$ $c = 7.16$ $\alpha = 94.26^\circ$ $\beta = 116.6^\circ$ $\gamma = 87.67^\circ$
00-019-0932	Microcline, intermediate	KAlSi_3O_8	Триклинная $C\bar{1}$	$a = 8.56$ $b = 12.97$ $c = 7.21$ $\alpha = 90.3^\circ$ $\beta = 116.1^\circ$ $\gamma = 89^\circ$

01-084-2067	Ankerite	$\text{CaMg}_{0,27}\text{Fe}_{0,73}(\text{CO}_3)_2$	Тригональная $R\bar{3}$	$a = b = 4.8312$ $c = 16.166$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
00-036-0426	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Тригональная $R\bar{3}$	$a = b = 4.8092$ $c = 16.166$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
00-047-1743	Calcite	CaCO_3	Тригональная $R\bar{3}c$	$a = b = 4.9896$ $c = 17.061$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
00-002-0058	Muscovite	$\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Моноклинная $C2/c$	$a = 5.18$ $b = 9.02$ $c = 20.04$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 95.5^\circ$

Для определения погрешности результатов измерений каждый образец с полным заполнением стандартной кюветы (массой 1-1.5 г) подвергался повторным набивкам, таким образом, было получено по 3 дифрактограммы для каждого образца. Общее время съемки одной дифрактограммы составляло около 60 минут.

2. Результаты и их обсуждение

Результаты количественного рентгенофазового анализа методом Ритвельда представлены на рис. 2 и в таблице 3. В табл. 3 также приведены оценки неопределенности расчета содержания компонентов.

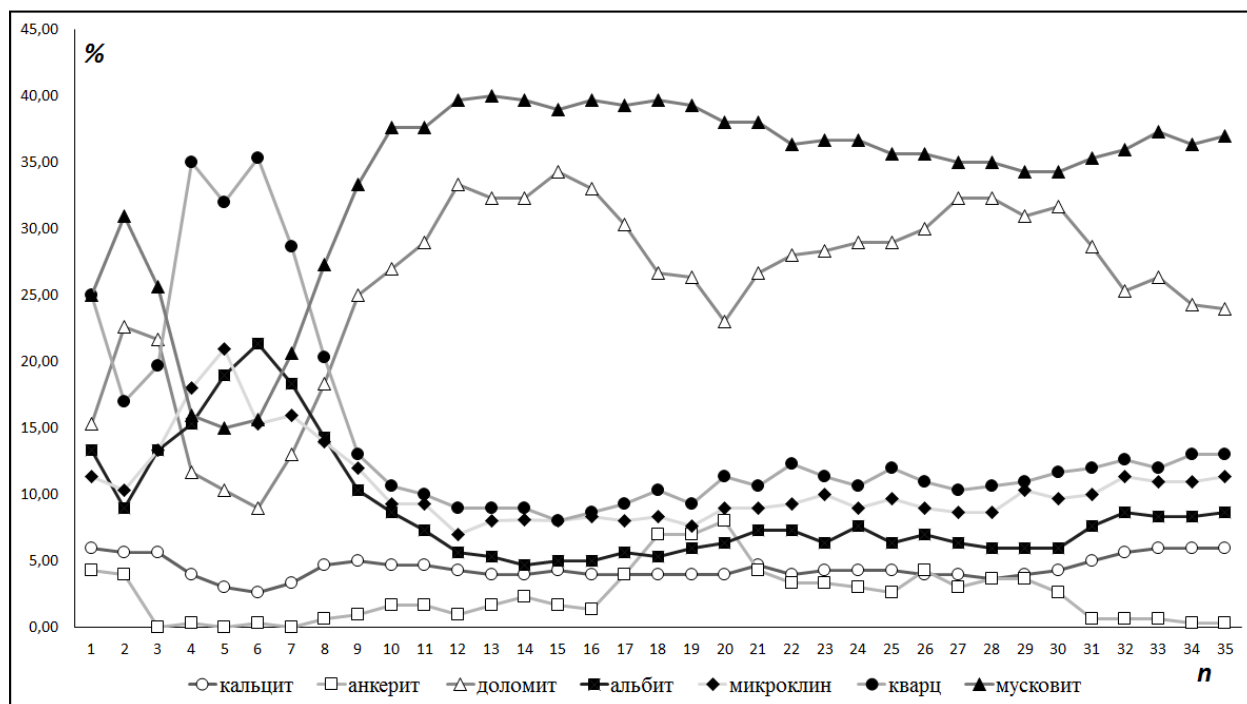


Рис. 2. Результаты количественного рентгенофазового анализа методом Ритвельда минерального состава (мас. %) горизонтов 1-35 (n – номер пробы) осадочных отложений оз. Зун-Торей. Даны средние значения по трем экспериментам

Таблица 3

Диапазоны содержания основных минеральных фаз (мас. %), полученные в результате количественного рентгенофазового анализа методом Ритвельда

Фаза	Диапазон содержания, мас. %	Погрешность*, мас. %
Кальцит	2-6	1-2
Анкерит	0-9	1-2
Доломит	7-36	1-2
Альбит	4-25	1
Микроклин	6-24	1
Кварц	8-40	1
Мусковит	14-42	1

*среднее отклонение результата расчета для конкретной пробы от среднего значения, рассчитанного по трём рентгенодифракционным экспериментам

Анализ полученных данных показал, что содержание минералов в образцах варьирует в зависимости от глубины анализируемого горизонта варьирует (рис. 2). Так, среднее содержание кальцита, анкерита и доломита изменяются, соответственно, в пределах от 3 до 6%, от 0 до 8% и от 9 до 34%. Альбит и микроклин имеют средние содержания от 5 до 21% и от 7 до 21%. Среднее относительное процентное содержание кварца составляет от 8 до 35%, а мусковита – 15-40%. При этом значения для каждой пробы отличаются от среднего значения, рассчитанного по трем измерениям дифрактограмм, на 1-2%, в редких, единичных случаях достигая 4%. Таким образом, хорошая статистическая сходимость результатов позволяет оптимизировать процесс проведения рентгенофазового анализа, проводя один рентгенодифракционный эксперимент для каждого из образцов, периодически проводя повторные набивки и проверяя сходимость.

Карбонаты кальцит CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и анкерит $\text{Ca}(\text{Fe,Mg,Mn})(\text{CO}_3)_2$, являются сложными объектами для распознавания и расчёта их рентгенофазовым методом – структурные характеристики минералов близки (табл. 2). Усложняется идентификация разновидностей карбонатов тем, что возможно нахождение в пробе железистого доломита, $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Mn})(\text{CO}_3)_2$, промежуточного соединения изоморфного ряда доломит-анкерит. Метод определения состава карбоната по зависимости параметра элементарной ячейки и межплоскостного расстояния $d_{10\bar{1}4}$, описанный в [16], не применим для карбонатов в многофазном образце. По данной причине карбонаты, рассчитанные по методу Ритвельда в диаграмме на рис. 3 объединены.

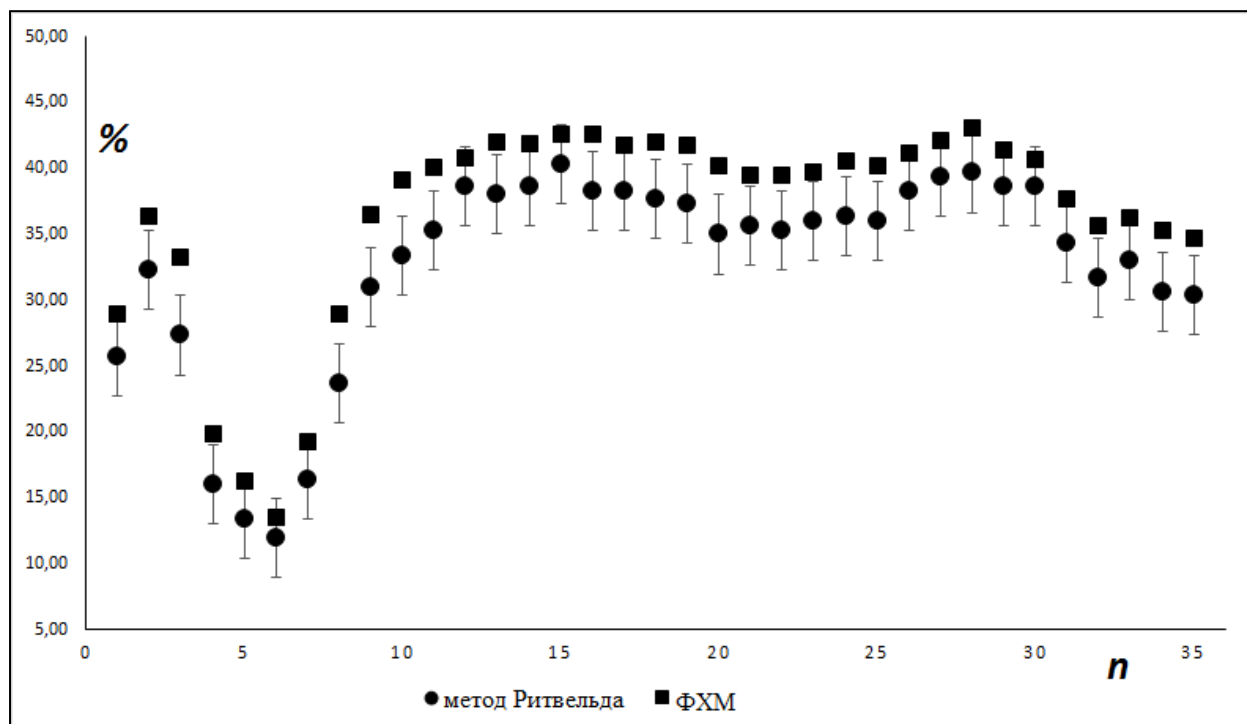


Рис. 3. Содержание карбонатов (мас. %) в донных отложениях оз. Зун-Торей (1-35 горизонт, n – номер пробы), рассчитанное с помощью рентгеновской дифракции по методу Ритвельда и физико-химического моделирования (ФХМ) с использованием данных рентгенофлуоресцентного анализа

Диагностика полевых шпатов (ПШ) по порошковым рентгенограммам в смеси также является довольно сложной задачей. Известно, что состав большинства природных ПШ соответствует области внутри треугольника с вершинами $K[AlSi_3O_8]$ (ортоклаз) - $Na[AlSi_3O_8]$ (альбит) - $Ca[Al_2Si_2O_8]$ (анортит); K,Na полевые шпаты – щелочные, а Na,Ca – плагиоклазы [17]. Принадлежность минерала к калиевому полевому шпату или к плагиоклазу обычно определяется положением дифракционного пика $\bar{2}01$ [18]: для плагиоклазов положение максимума $\bar{2}01$ мало зависит от состава минерала и остаётся практически постоянным ($2\theta \sim 22^\circ$), а для калиевого полевого шпата оно сильно зависит от количества изоморфной примеси натрия и может изменяться от 21° до 22° . Однако присутствие в пробе даже незначительной примеси кварца затрудняет диагностику из-за наложения линии 100 кварца ($2\theta \sim 21^\circ$) на идентификационный пик полевого шпата. Помимо этого, возникают трудности в определении состава плагиоклазов рентгеновским методом в связи с его изменением, а также Al-Si-упорядоченности. Поэтому для точной характеристики состава ПШ необходимы дополнительные методы диагностики.

Сопоставление результатов количественного рентгенофазового анализа с данными моделирования минерального состава, показало хорошую сходимость результатов по карбонатным минералам (рис. 3) и кварцу (рис. 4) (разница в процентном содержании составляет не более, чем 4-5%, в верхних горизонтах $\sim 10\%$), в то время как, содержания полевых шпатов и слюд расходятся на 12-25%. Однако, для общей суммы силикатов (рис. 5), расхождение расчетных и экспериментальных данных для большинства проб составляет менее 10%.

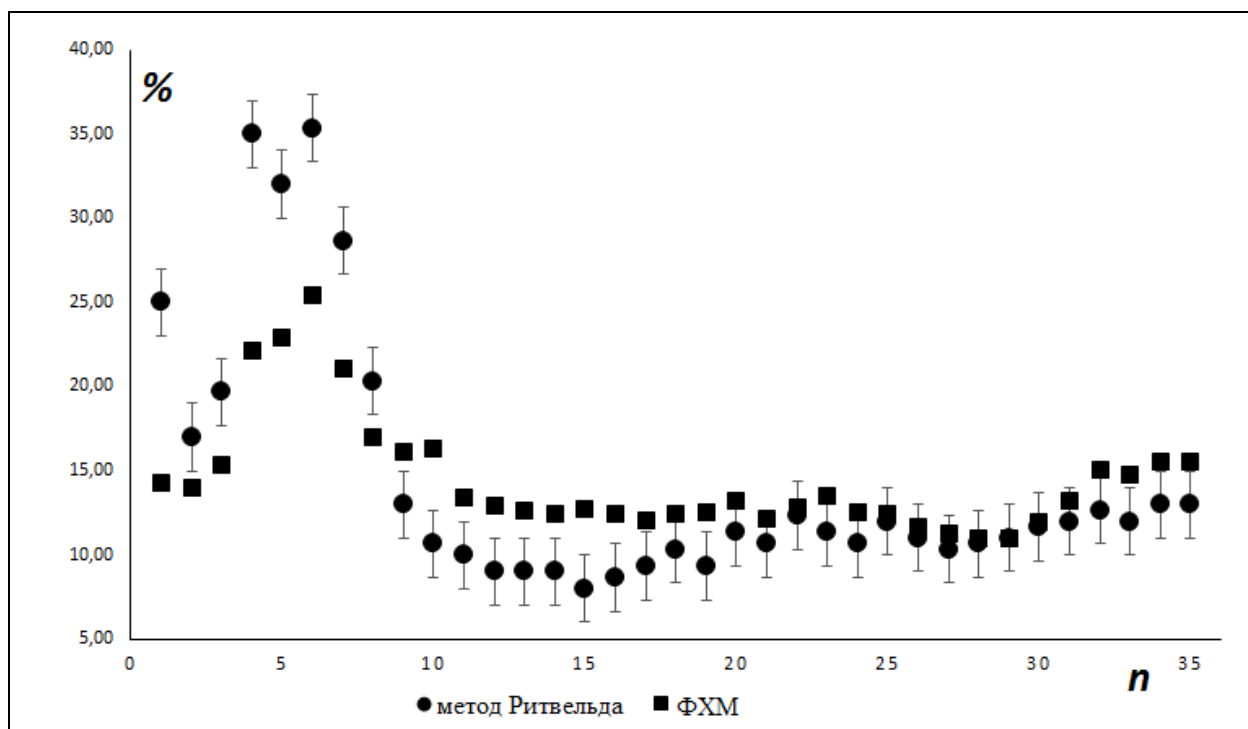


Рис. 4. Содержание кварца (мас. %) в донных отложениях оз. Зун-Торей (1-35 горизонт, n – номер пробы), рассчитанное с помощью рентгеновской дифракции по методу Ритвельда и физико-химического моделирования (ФХМ) с использованием данных рентгенофлуоресцентного анализа

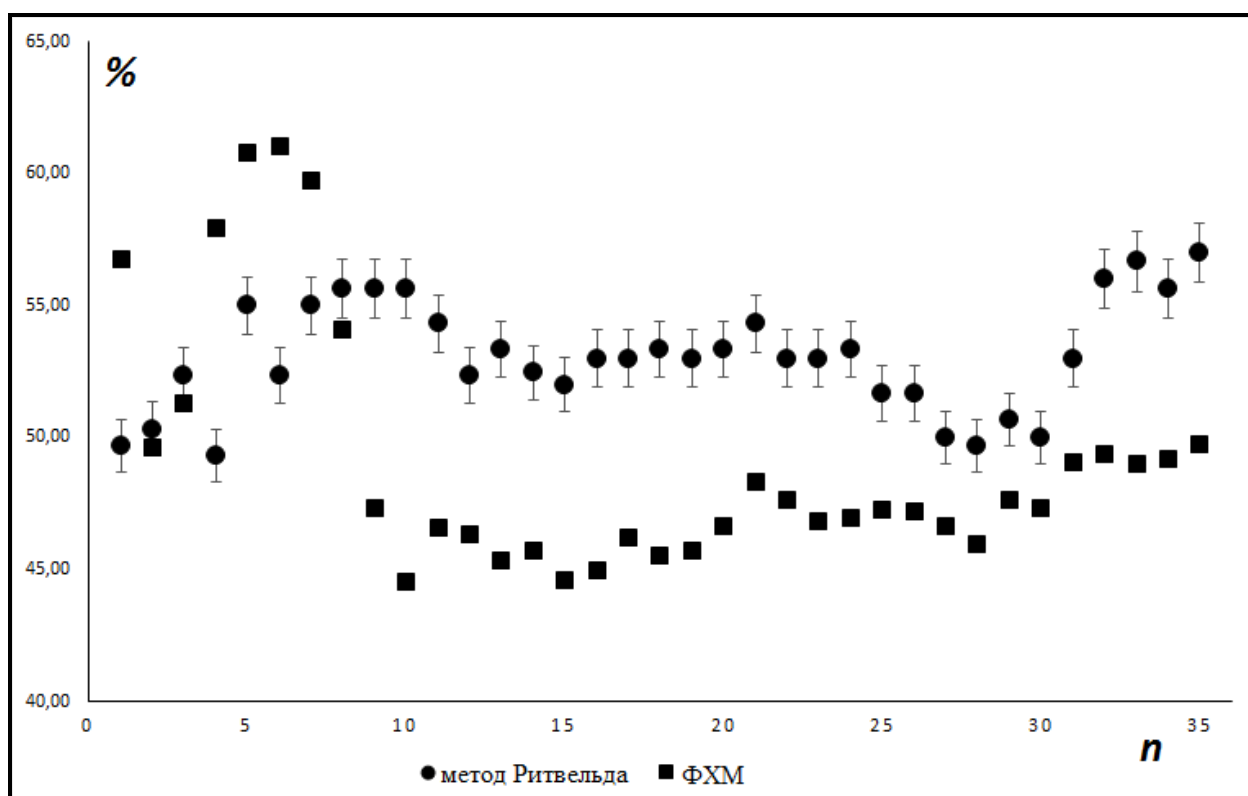


Рис. 5. Содержание силикатов (полевые шпаты и слюды) (мас. %) в донных отложениях оз. Зун-Торей (1-35 горизонт, n – номер пробы), рассчитанное с помощью рентгеновской дифракции по методу Ритвельда и физико-химического моделирования (ФХМ) с использованием данных рентгенофлуоресцентного анализа

В итоге были разработаны практические рекомендации по подготовке проб и измерению от них аналитических сигналов для дальнейшего исследования керн на более глубоких горизонтах. В результате проведенных исследований была опробована методика комплексного анализа количественного минерального состава донных отложений оз. Зун-Торей рентгеновскими методами анализа с применением физико-химического моделирования, комбинируя и сопоставляя независимые инструментальные методы и формализованный подход (ФХМ), ранее уже применяемый для расчета состава осадков Байкальских скважин [1]. Сравнение данных физико-химического моделирования и рентгенофазового анализа для упомянутых групп минералов хорошо согласуются между собой. Различие данных методов позволяет оценить погрешность определения минерального состава, используя представленный комплексный подход, которая составляет приблизительно 10% и менее. Такой уровень погрешности можно считать удовлетворительным для реконструкции изменения окружающей среды и режима осадконакопления при расшифровке палеоклиматических записей.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП "Изотопно-геохимических исследований" ИГХ СО РАН и "Геодинамика и геохронология" ИЗК СО РАН. Подготовка проб керна Зун-Торей, рентгенофлуоресцентный и рентгенодифракционный анализы проведены при финансовой поддержке проектов Российского научного Фонда №16-17-10079 и № 17-77-10118.

Библиографический список

1. Кузьмин М.И., Бычинский В.А., Кербер Е.В., Ощепкова А.В., Горегляд А.В., Иванов Е.В. Химический состав осадков глубоководных Байкальских скважин как основа реконструкции изменений климата и окружающей среды // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – № 1. – С. 3 – 22.
2. Минюк П.С., Борходоев В.Я., Горячев Н.А. Геохимические характеристики осадков оз. Эльгыгытгын (Чукотка) как показатели климатических изменений за последние 350 тыс. лет // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 436. – № 2. – С. 239 – 242.
3. Первые данные об изменении природной среды и климата Жомболокского вулканического района (Восточный Саян) в среднем–позднем голоцене / Е.В. Безрукова [и др.] // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 468. – № 3. – С. 323 – 327.
4. Палинологическое исследование донных отложений озера Котокель (район озера Байкал) / Е.В. Безрукова [и др.] // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 4. – С. 586 – 595.
5. Складов Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г., Игнатова Н.В., Изох О.П., Кулагина Н.В., Складова О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Ухова Н.Н., Федоровский В.С., Хлыстов О.М. Детальная летопись климата голоцена из карбонатного разреза соленого озера Цаган-Тырм, Западное Прибайкалье // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – № 3. – С. 303 – 328.
6. Складов Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г., Изох О.П., Кулагина Н.В., Орлова Л.А., Складова О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Ухова Н.Н. (2010б) Климатическая история голоцена Западного Прибайкалья в карбонатной осадочной летописи озера Холбо-Нур // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 431. – № 5. – С. 668 – 674.
7. Ощепкова А.В., Кузьмин М.И., Бычинский В.А. Реконструкция минерального состава глубоководных байкальских осадков на основе их химического состава // Известия Иркутского государственного университета – Серия «Науки о Земле». – 2013. – Т. 6. – № 1. – С. 122 – 132.
8. Ощепкова А.В., Кузьмин М.И., Бычинский В.А., Солотчина Э.П., Чудненко К.В. Модели твердых растворов для расчета минерального состава донных осадков озера Байкал: новый подход к палеоклиматическим реконструкциям // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 461. – №4. – С. 447-450.
9. Пашкова Г.В., Иванов Е.В., Айсуева Т.С., Щетников А.А., Маркова Ю.Н. Рентгенофлуоресцентное определение брома в донных отложениях озер для палеоклиматических исследований. Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 4. – С. 340 – 346.
10. Амосова А.А., Чубаров В.М., Канева Е.В., Маркова Ю.Н. (2017) Определение основных порообразующих элементов, стронция и циркония рентгенофлуоресцентным методом для геохимической характеристики донных отложений // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 27. – № 1. – С. 16–24.
11. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К. В. Чудненко – Новосибирск : Гео, 2010. – 287 с.
12. ICDD PDF-2, Release 2007.

13. Bruker AXS (2007) DIFFRAC Plus Evaluation package EVA. – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.
14. Bruker AXS (2008) Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.
15. Young R.A. (1993) The Rietveld Method. Oxford University Press, Oxford.
16. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов – М. : ЗАО Геоинформмарк, 2000. – 292 с.
17. Минералы: Справ. Каркасные силикаты. Вып. 1: Силикаты с разорванными каркасами, полевые шпаты / под. ред. Г.Б. Бокий, Б.Е. Боруцкий. – М. :Наука, 2003. – Т. 5. – 583 с.
18. Власов В. С., Волкова С.А., Вяхирев Н.П., Дьяконов Ю.С., Каменцев И.Е., Котельникова Е.Н., Кри-
нари Г.А., Рождественская И.В., Сахаров Б.А., Семенова Е.Ф., Сметанникова О.Г., Франк-Каменецкий В.А.
Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / В.А. Франк-
Каменецкого. – Л. : Недра, 1983. – 359 с.



УДК 549:550.4:552.5

Е. Н. Федерягина^{^1}, Е. Ф. Летникова^{^2}, А. И. Прошенкин^{^3}

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ВЕНДСКОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ПИРОКЛАСТИКИ БИРЮСИНСКОГО ПРИСАЯНЬЯ

Аннотация. Изучен вещественный состав неопротерозойских высококальциевых терригенных отложений карагасской серии Бирюсинского Присянья и возможных источников сноса обломочного материала – палеопротерозойских гранитов Саянского комплекса и более древних метаморфических образований сублукской серии Бирюсинской глыбы. В результате проведенных исследований установлена весьма ограниченная возможность их участия в качестве источников обломочного материала при формировании изучаемых отложений.

Ключевые слова: карагасская серия, Бирюсинская глыба, пирокластические породы, венд, вещественный состав.

Об авторах:

^{^1} Преподаватель, ИГУ, г. Иркутск, katerinka19.85@mail.ru

^{^2} Доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, efletnik@igm.nsc.ru

^{^3} Научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, ayalochka@yandex.ru

E. N. Federyagina, E. F. Letnikova, A. I. Proshenkin

MINERAL COMPOSITION OF VENDIANAL KALINE PYROCLASTIC ROCKS OF THE BIRYUSA PRISAYANIE

Abstract. Substance composition of Neoproterozoic high-K terrigenous sediments of Karagas group (Biryusa Prisayanie) and the possible sources of clastic material – Paleoproterozoic granites (Sayan complex) and more ancient metamorphic formations Subluskaya group of the Biryusinskaya blocks are studied. Constraints on possibility of the proposed complexes as sources of clastic material in the genesis of Karagas group deposits is established.

Keywords: Karagas group, Biryusablock, pyroclastics rocks, Vendian, substance composition.

Введение

При построении палеогеодинамических реконструкций в пределах Сибирской платформы и ее складчатого обрамления основное внимание отводится магматическим и метаморфическим комплексам. При этом, изучение изотопно-геохимических характеристик неопротерозой-палеозойских аквальных осадочных серий в краевых частях Сибирской платформы, позволяет более корректно на основе реконструкций геодинамических обстановок седиментогенеза отдельных осадочных бассейнов проследить зарождение, раскрытие и поэтапное закрытие Палеоазиатского океана. С существованием этого океана связывают основную эпоху осадконакопления в пределах Центрально-Азиатского орогенного пояса [1].

С другой стороны, проявления щелочного магматизма в пределах древних платформ являются индикаторными при реконструкциях обстановок растяжения, которые нередко связаны с процессами рифтогенеза – начальной стадии раскола континентальной коры. Учитывая эксплозивный характер щелочного вулканизма, диагностика этого процесса возможна на основе выявления в осадочной последовательности древних платформ продуктов этого вулканического события – туфов, вулканокластических брекчий и т.д. При изучении позднедокембрийских отложений карагасской серии Бирюсинского Присянья на основе литологических, минералогических, геохимических и изотопных исследований установлены их вулканокластическая природа, связанная с проявлениями щелочного вулканизма, и возраст этих событий. Ранее эти породы относились к нормально осадочным, а этапов вулканизма на изученных территориях не выделялось [2].

1. Особенности геологического строения карагасской серии

В пределах Бирюсинского выступа Сибирской платформы изучены неопротерозойские позднекембрийские терригенные отложения карагасской серии, характеризующиеся высокими содержаниями K_2O от 5 до 12 мас. % и низкими Na_2O (менее 0,1 мас. %), и более древние магматические и метаморфические породы возможных источников сноса – палеопротерозойские граниты Саянского комплекса, гнейсы сублукской серии фундамента раннедокембрийской Бирюсинской глыбы. Проведено их детальное петрографическое изучение, в том числе, состава порообразующих и акцессорных минералов с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Красноцветные терригенные отложения карагасской серии протянулись полосой более 100 км в пределах раннедокембрийской Бирюсинской глыбы. Карагасская серия (максимальная мощность около 2400 м) залегает на разновозрастных комплексах пород фундамента с угловым несогласием, выполняя очень пологие широкие структуры, протягивающиеся узкой полосой вдоль северо-восточных предгорий Восточного Саяна от бассейна реки Туманшет до бассейна реки Ии. Подразделяется на три свиты – шангулежскую, тагульскую и ипитскую (рис. 1) [3].

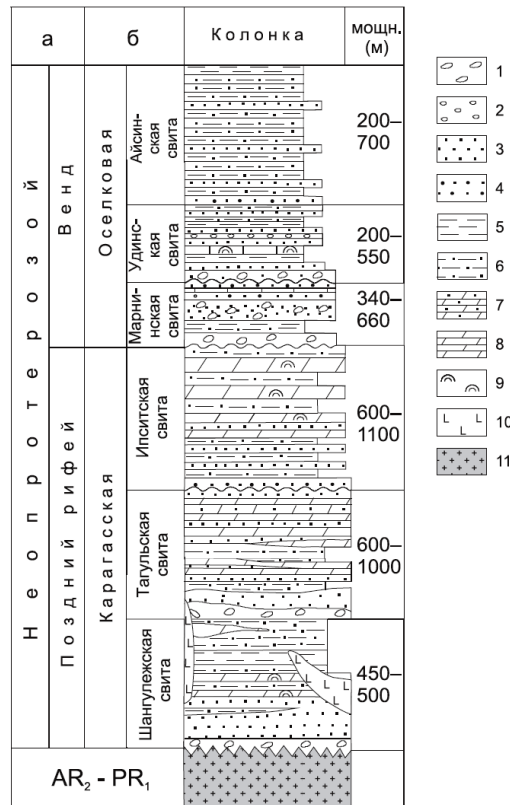


Рис. 1. Схематических разрез докембрийских образований Бирюсинского Присяянья [3, с изменениями по 4, 5, 6]: а – общая хроностратиграфическая шкала; б – серии и свиты: 1 – архейско-раннепротерозойский фундамент Сибирского кратона; 2 – конгломераты; 3 – мелкогалечные конгломераты и гравелиты; 4 – песчаники; 5 – кремнистые алевролиты и песчаники; 6 – аргиллиты; 7 – алевролиты; 8 – песчаные доломиты; 9 – доломиты; 10 – строматолиты и микрофитолиты; 11 – долериты и габбро-долериты

Каждая свита представляет собой крупный седиментационный цикл от кластических прибрежно-морских и континентальных к шельфовым карбонатным осадочным системам. Возраст этих отложений оценен как древнее 760 млн лет по прорывающим их силлам долеритов нерсинского комплекса.

2. Результаты минералого-петрографических исследований

Для песчаников карагасской серии характерна косая и горизонтальная слоистость, окатанность обломков разнообразна – от хорошо окатанных обломков кварца до угловатых обломков, последние преобладают в породе, цемент кремнистый или кремнисто-глинистый (рис. 2). Форма и размеры обломков указывают на близкий перенос обломочного материала. Потенциальными источниками сноса на рассматриваемой территории могли послужить граниты, в том числе, турмалиновые Саянского комплекса и метаморфические породы сублукской серии Бирюсинской глыбы.

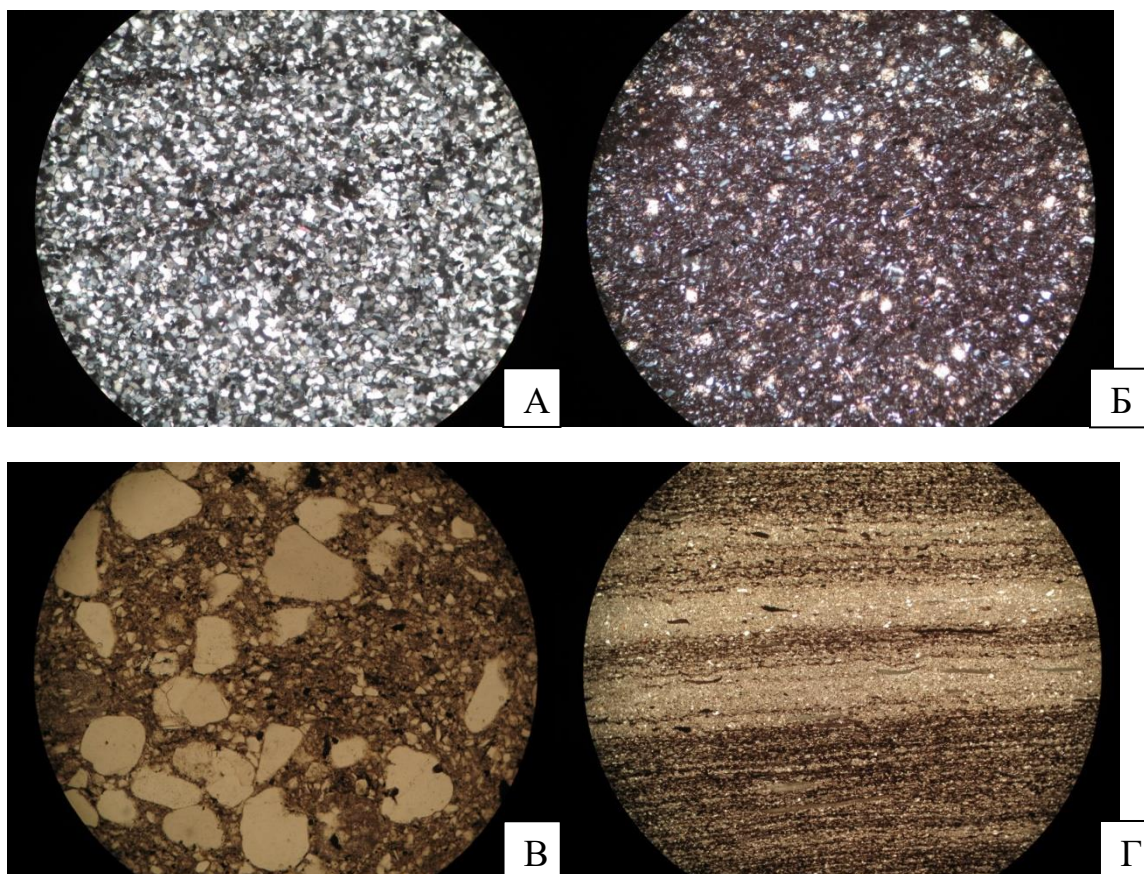


Рис. 2. Микрофотографии пород карагасской серии: А, Б – аркозовый песчаник (А – в параллельных николях, Б – в скрещенных николях); В – обломки пород в песчаниках (в том числе вулканомиктовые); Г – слоистая текстура пород карагасской серии

Изучение минерального состава турмалинового гранита Саянского комплекса (междуречье Бирюса и Тагул) показало, что породообразующие минералы имеют следующие характеристики. Кварц повсеместно имеет мелкие включения мусковита и флюорита. Среди полевых шпатов присутствуют калиевый полевой шпат, иногда с невысокими содержаниями Ва, и плагиоклазы, которые образуют как отдельные кристаллы, так и пертиты. По составу плагиоклазы отнесены к кислым ($Ca < 0,2$ мас. %). Среди второстепенных породообразующих минералов выделен хлорит, который не имеет идиоморфного облика и почти всегда наблюдается в сочетании с рутилом, синхизитом, ильменитом и оксидами железа. Для него характерна примесь Мп до 0,5 мас. %. Акцессорные минералы представлены зональным цирконом округлой формы с примесью Нf до 1,3 мас. % и идиоморфными кристаллами турмалина, который по составу является шерлом. Апатит в породе не обнаружен.

Другой разновидностью гранитов Саянского комплекса являются безтурмалиновые лейкограниты. Среди породообразующих также выделяется кварц, с включениями биотита, калиевых полевых шпатов (содержание Ва не обнаружено), и плагиоклазов кислого состава (Ca до 0,2 мас. %). Плагиоклазы содержат антипертитовые вставки. Хлорит имеет состав, аналогичный турмалиновым гранитам, но уже в сростании с эпидотом. Рудные минералы представлены рутилом, ильменитом, оксидами железа. Из акцессорных отмечен циркон и фторапатит в сростании с хлоритом и амфиболом.

Таким образом, состав гранитов Саянского комплекса следующий – кварц, примерно равные доли калиевого полевого шпата и плагиоклаза, среди акцессориев циркон, турмалин и фторапатит, мелкие зерна рутила, синхизита, ильменита.

Петрографические исследования гнейсов сублукской серии в двух образцах (междуречье реки Бирюса и Тагул) показали, что основная масса представлена биотитом и мусковитом, с отдельными зернами плагиоклаза. Акцессорные минералы представлены округлыми незональными зернами циркона, редко с примесью Hf, а также магнетитом, рутилом, ильменитом, монацитом в фторапатите и ортитом.

Крупнозернистые красноцветные песчаники базальных слоев карагасской серии (верховья р. Ухват) сложены обломками различной степени окатанности и размерности. Основной объем обломков представлен кварцем и зональными зернами калиевого полевого шпата. В центральной части зерен калиевых полевых шпатов повсеместно присутствует Ba. Плагиоклазы среди обломков не обнаружены при изучении как в поляризационном, так и электронном микроскопах. Акцессорные минералы – различные слюды, рутил, магнетит, монацит, фторапатит и циркон.

Средняя часть разреза изучена в среднем течении р. Туманшет (образцы из коллекции д.г.-м.н. А. Д. Ножкина). Это красноцветные мелкозернистые песчаники, обломки близкие по размерности, неокатанные.

В основной массе преобладает калиевый полевой шпат при незначительном присутствии окатанных обломков кварца (менее 30%). Химический состав, включая повышенные содержания Ba, состав включений – такой же, как и песчаниках основания карагасской серии. Следует отметить, что расстояние между точками пробоотбора составляет 100 км. Акцессорные минералы: циркон, рутил, фторапатит (иногда в сростании с монацитом), монацит, хлорит.

Верхняя часть разреза изучена в районе р. Мара. Красноцветные среднезернистые песчаники с практически неокатанными обломками, основная масса которых состоит из кварца и калиевых полевых шпатов, подобных по составу зернам из нижней и средней части разреза этой серии. Следует отметить, что в крупных обломках калиевого полевого шпата установлены идиоморфные прорастания крупных включений доломита. Такая минералогическая особенность отмечена в породах Белозиминского щелочного массива, расположенного менее чем в 100 км от этого места. Редко встречаются мелкие зерна мусковита. Акцессорные минералы: циркон, фторапатиты, магнетит и графит.

Завершают разрез практически черные мелкозернистые песчаники. Среди акцессорных минералов отмечаются зерна Mn-Fe граната (альмандина), Zn хромистую шпинель, фторапатит, циркон, магнетит, рутил и монацит.

Подобная минералогическая особенность отмечена в породах Белозиминского щелочного массива, расположенного почти в 100 км от изученных выходов пород карагасской серии. Среди акцессорных минералов преобладают циркон с высокими концентрациями Th, фторапатиты с повышенными содержаниями РЗЭ, магнетит, рутил, монацит. Установлены минералы с идиоморфной формой, где в центре находится КПШ, средняя оболочка апатит с высоким содержанием РЗЭ и внешняя оболочка не редкоземельный апатит. Правильные идиоморфные формы кристаллов доломита, кристаллов апатита и других минералов указывают на отсутствие их транспортировки. Это возможно при образовании этих минералов на месте, при осаждении раскалённой тефры, где хватает температуры для протекания процессов минералообразования (автометаморфизм). Особенности химического и минерального состава изученных песчаников позволяют считать, что источниками обломочного материала для них послужили продукты высококалиевого щелочного вулканизма. Как таковыми эти отложения осадочными не являются, а представляют собой вулканогенно-осадочные породы, образовавшиеся в результате эруптивного вулканизма.

3. Особенности литохимического и геохимического составов пород

Согласно классификации терригенных пород с использованием литохимических модулей, отложения карагасской серии характеризуются содержанием оксида магния, превышающим $Z_{\text{мас. \%}}$ и значением фемического модуля (ФМ) более 0,1, и относятся к пирогенным породам. Алевролиты из верхних слоев карагасской серии, по содержанию MgO , также определяются как пирогенные, но, в данном случае, нельзя утверждать о принадлежности их к вулканогенным породам, т.к. часть цемента в этих породах представлена доломитом.

Терригенные отложения карагасской серии содержат от 117 до 150 г/т редкоземельных элементов. Распределение РЗЭ характеризуется пологим наклоном кривой ($\text{LREE/HREE}=3,6$) и слабовыраженной Eu отрицательной аномалией ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.76-0.81$) (рис. 3).

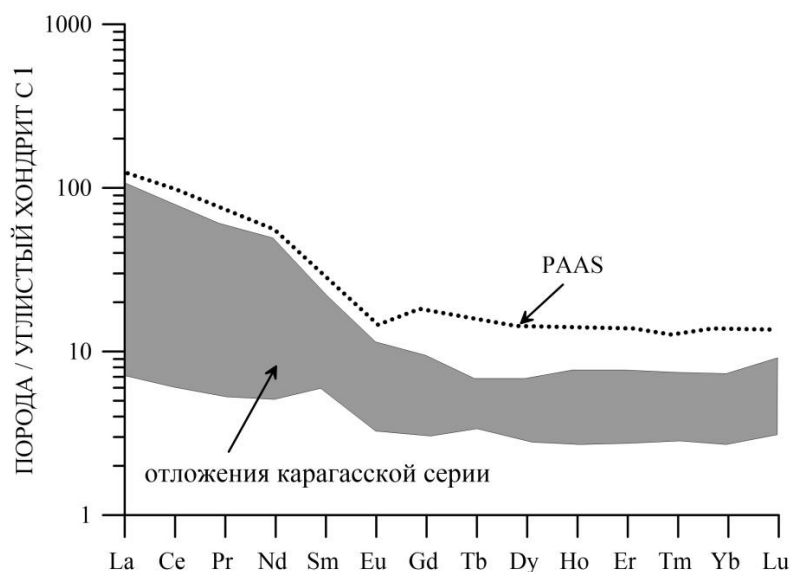


Рис. 3. Распределение редкоземельных элементов в породах карагасской серии

С целью более корректной оценки вероятных источников сноса был исследован изотопный состав Sm и Nd неопротерозойских терригенных пород Бирюсинского Присянья. При расчете Nd модельного возраста и ϵNd использованы современные величины отношений для деплетированной мантии и CHUR, значения параметра ϵNd рассчитаны для карагасской серии на $t=800$ млн. лет, что соответствует верхней возрастной границе осадконакопления и вулканизма исходя из возраста синосадочных стратифицированным отложениям серии силлов и даек нерсинского комплекса.

Наиболее древние неопротерозойские терригенные отложения Бирюсинского Присянья, представленные породами карагасской серии имеют протерозойский Nd модельный возраст – $T(\text{DM}) = 2,3-2,5$ млрд. лет и характеризуются ϵNd_{800} от -12,6 до -16,2.

Полученные результаты U-Pb датирования цирконов из высококалийных пород в основании карагасской серии (р-н р. Уват) показывает, что основная популяция цирконов (40 зерен) имеет возраст в интервале 630-640 млн лет. В меньшем объеме представлены популяции цирконов неопротерозоя (около 720 млн лет), палеопротерозоя и архея. Следует отметить, что для песчаников ордовика в пределах Бирюсинской глыбы выявлен пик с возрастом 630 млн лет на основе датирования цирконов, не проявленный в отложениях других частей Сибирской платформы.

Заключение

В ходе проведенных минералого-петрографических исследований пород карагасской серии установлено два типа минерального проявления калиевых полевых шпатов – крупных кристаллокластов с повышенными концентрациями Ва в центральной части и раскристаллизованной стекловатой массы. Обе эти группы характеризуются содержанием Na ниже 0,1 мас.%. В КПШ второго типа отмечено в достаточном количестве прораствание идиоморфного ромбического доломита с высокой анкеритовой составляющей. Особенности минерального состава приводят к выводу о весьма ограниченной возможности участия палеопротерозойских гранитов Саянского комплекса и более древних метаморфических образований сублукской серии Бирюсинской глыбы в качестве источников обломочного материала при формировании изучаемых отложений. Терригенные породы карагасской серии по петрохимическим данным практически полностью представлены аркозами, что полностью совпадает с петрографическими исследованиями. Изотопный состав неодима и модельный возраст $T(DM) = 2,3-2,5$ млрд. лет свидетельствует о вкладе древнекорового материала в пределах Сибирской платформы. Исследованные терригенные породы не имеют существенные вариации изотопных параметров, что свидетельствует о едином источнике сноса для них.

Полученные U-Pb датировки детритовых цирконов карагасской серии вулканических образований определен в интервале 630-650 млн лет. Этот же возрастной интервал установлен для пород Белозиминского карбонатитового массива, который также находится в пределах Бирюсинского Присянья. Это указывает, с учетом значительного распространения в пределах этого блока высококалиевых образований карагасской серии, на интенсивное проявление щелочного магматизма и вулканизма на этой территории.

Библиографический список

1. Летникова Е. Ф. Позднетриасовый этап магматической активности высококалиевого трахитового вулканизма северо-востока Сибирской платформы: свидетельства в осадочной летописи / Е. Ф. Летникова, А. Э. Изох, Е. И. Николенко и др. // Доклады Академии наук. – 2014. – Т. 459. – № 3. – С. 327–331.
2. Летникова Е. Ф. Проблема диагностики продуктов щелочного вулканизма в осадочной летописи Сибирской платформы / Е. Ф. Летникова, А. Э. Изох, Е. Н. Федерягина и др. // Проблемы тектоники и геодинамики Земной коры и мантии // Материалы I Тектонического совещания. – 2018. – Т. 1. – С. 393–396.
3. Геологическая карта: N-47 (Нижеудинск). Государственная геологическая карта Российской Федерации. Третье поколение. Ангара-Ленская серия, масштаб: 1:1000000, серия: Ангара-Ленская. Объяснительная записка / Т. Ф. Галимова, А. Г. Пашкова, С. А. Поваренцева и др. // СПб : Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2012. – 652 с.
4. Брагин С. С. Некоторые проблемы стратиграфии карагасской серии позднего рифея Присянья / С. С. Брагин // Поздний докембрий и ранний палеозой Сибири. Стратиграфия и палеонтология. Новосибирск : Изд-во ИГиГ СО РАН СССР, 1986. – С. 32–39.
5. Решения Всесоюзного стратиграфического совещания по докембрию, палеозою и четвертичной системе Средней Сибири. Новосибирск, 1983. – Ч. 1. – 214 с.
6. Мотова З. Л. Вещественный состав и реконструкция источников сноса позднедокембрийских терригенных пород оселковой серии (Бирюсинское Присянье) / З. Л. Мотова, Т. В. Донская, Д. П. Гладкочуб // Геодинамика и тектонофизика. – 2016. – Т. 4. – №7. – С. 625–649.



Е. Г. Язиков^{^1}, Е. А. Филимонок^{^2}, Ю. П. Собянин^{^3},
А. Ю. Мишанкин^{^4}, Е. С. Афанасьев^{^5}

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В КОРЕ ЛИСТВЕННИЦЫ ДАУРСКОЙ (*L. dahurica Turcz.*) НА ТЕРРИТОРИИ ВЬЮНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (РЕСПУБЛИКА САХА - ЯКУТИЯ)*

Аннотация. В статье обсуждаются результаты изучения особенностей накопления золота, серебра и элементов платиновой группы в коре лиственницы даурской, произрастающей на территории Вьюнского рудного поля. Наибольшие уровни накопления в коре лиственницы золота и серебра соответствуют зоне локализации рудного тела. В сравнении с кларком ноосферы и средним составом референтного растения концентрации золота в коре лиственницы даурской на территории Вьюнского рудного поля образуют контрастные положительные биогеохимические аномалии, серебра – отрицательные.

Ключевые слова: месторождение золота, биогеохимия, лиственница даурская, благородные металлы.

Об авторах:

^{^1} Доктор геолого-минералогических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, город Томск, yazikoveg@tpu.ru.

^{^2} Кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, город Томск, filimonenkoa@mail.ru.

^{^3} Исполнительный директор ООО «Дальзолото», город Якутск, y.sobyanin@tais.ru.

^{^4} Студент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, город Томск, andreyka.mishankin@mail.ru.

^{^5} Студент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, город Томск, zhekaa97@mail.ru.

Е. G. Yazikov, E. A. Filimonenko, Y. P. Sobyenin, A. Y. Mishankin,
E. S. Afanasyev

NOBLE METALS IN THE DAHURIAN LARCH BARK (*L. DAHURICA TURCZ.*) IN VYUN ORE FIELDS TERRITORY (REPUBLIC OF SAKHA - YAKUTIA)

Abstract. The article discusses the features of the gold, silver and elements of the platinum group accumulation in the dahurian larch bark growing on the Vyun ore field territory. Maximum concentration of gold and silver in the dahurian larch bark correspond to the ore body localization zone. In comparison with the noosphere clark and the average composition of the reference plant, the gold concentrations in the dahurian larch on the Vyun ore field territory form contrasting positive biogeochemical anomalies, silver - negative biogeochemical anomalies.

Keywords: gold deposit, biogeochemistry, dahurian larch, noble metals.

Введение

Золото, серебро и платиноиды принадлежат к стратегическим полезным ископаемым. Анализ состояния и структуры минерально-сырьевой базы золота показывает, что в фокусе

* Работа выполнена в рамках Договора между ООО «Дальзолото» и Национальным исследовательским Томским политехническим университетом №13.13-108/2017 от 27.04.2017 г.

развития золотодобывающей отрасли находятся рудные месторождения, поскольку именно в них заключена основная доля запасов. Расширение минерально-сырьевой базы золота в России осуществляется путем создания поискового и оценочного заделов на площадях со значительными прогнозными ресурсами преимущественно в металлогенических провинциях Сибирского и Дальневосточного федеральных округов. Коренная золотоносность этих территорий связана с терригенными комплексами и в первую очередь с Верхояно-Колымской складчатой областью [1]. При этом не менее 90 % запасов и прогнозных ресурсов рудного и россыпного золота всей Верхояно-Колымской складчатой области сосредоточено в пределах Яно-Колымской золотоносной провинции [2], охватывающей часть территории Магаданской области и Республики Саха (Якутия).

Одним из объектов, располагающимся в пределах Яно-Колымской золотоносной провинции, в Эльгенджинском рудно-россыпном узле Адыча-Тарынской золотоносной зоны, и представляющим интерес для оценки ресурсов золота является Джолакагская группа (Вьюнское рудное поле).

Вьюнское рудное поле характеризуется наличием ряда месторождений и рудопроявлений золота, из которых наиболее изученным является месторождение Вьюн, открытое Л. П. Комаровой в 1974 г. Месторождение относится к золото-кварцевому формационному типу; промышленная золотоносность руд определяется Au-пирит-арсенопиритовым и Au-халькопирит-галенитовым парагенезисами [3].

Для обеспечения экологически ответственного недропользования и создания эффективной стратегии защиты окружающей среды необходимым является наличие комплексной эколого-геохимической информации о состоянии компонентов природной среды на доэксплуатационном этапе функционирования месторождений. С целью получения такой информации на территории Вьюнского рудного поля летом 2017 г. были проведены комплексные эколого-геохимические исследования, включающие изучение почв, атмосферного воздуха, поверхностных вод, донных отложений и растительности. В настоящей работе обсуждаются результаты биогеохимических исследований.

1. Материалы и методы

В качестве одного из объектов биогеохимических исследований на территории Вьюнского рудного поля была изучена кора лиственницы даурской (*L. dahurica Turcz.*), часто используемая при проведении эколого-геохимических оценок территорий районов золотодобычи на Дальнем Востоке России [4, 5].

Лиственница даурская хорошо приспособлена к резко континентальному климату, переносит морозы и близкое залегание многолетней мерзлоты. Кроме этого лиственница даурская является абсолютно преобладающим древесным видом в лесном покрове Вьюнского рудного поля.

Точки опробования коры лиственницы даурской на территории Вьюнского рудного поля были распределены между 6-ю ключевыми участками проведения эколого-геохимических работ. Общее количество отобранных образцов составило 35, при этом наибольшее количество проб (18 из 35) было отобрано в масштабе 1:50000 (с шагом 500 м) на ключевом участке № 1, приуроченном к территории Вьюнского золоторудного месторождения. На территории каждого из остальных пяти ключевых участков было отобрано от 2 до 4 образцов коры лиственницы даурской.

Отбор проб коры лиственницы даурской (*L. dahurica Turcz.*) на территории Вьюнского рудного поля был произведен в соответствии с «Методическими рекомендациями по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами» [6].

Биогеохимические пробы коры отбирались с нескольких (3 - 5) взрослых деревьев с двух (в случае если диаметр ствола менее 15 см) или четырёх сторон ствола на высоте 1,5 метра от поверхности земли с использованием легкого топорика. При стесывании коры не допускалось попадания в пробу расположенного под корой луба (флоэмы и камбия), так как живые ткани дерева малоинформативны по отношению к большинству элементов-индикаторов. Отобранные пробы коры помещались в пакеты из крафт-бумаги, в которых впоследствии высушивались до состояния воздушно-сухого вещества, после чего измельчались.

Аналитическое определение содержаний 67 химических элементов во всех образцах измельченного сухого вещества коры лиственницы даурской (*L. dahurica Turcz.*) проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в Химико-аналитическом центре «Плазма», г. Томск (аттестат аккредитации RA.RU516895). В настоящей работе обсуждаются результаты изучения содержаний благородных металлов – золота, серебра, рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины, в биогеохимических пробах коры лиственницы даурской (*L. dahurica Turcz.*).

2. Результаты и обсуждение

Уровни содержания осмия, иридия и платины во всех изученных образцах сухого вещества коры лиственницы даурской на территории Вьюнского рудного поля имеют значения ниже аналитических пределов их обнаружения. Распределение содержаний Ru, Rh, Pd и Ag характеризуется как неравномерное, а Au – как сверхнеравномерное. Доказательством этому служат величины коэффициентов вариации, которые составляют 62 – 78 % и 140 % соответственно (таблица 1).

Известно, что особенность широкого диапазона колебаний содержания химических элементов в растительности типична для территорий расположения золоторудных объектов [4].

Таблица 1

Содержание благородных металлов в сухом веществе коры лиственницы даурской (*L. dahurica Turcz.*) на территории Вьюнского золоторудного поля (Республика Саха), мкг/кг

Хим. эл-т	КУ-1 (золоторудное месторождение Вьюн)	КУ-2	КУ-3	КУ-4	КУ-5	КУ-6	Вьюнское рудное поле
Кол-во проб	18	4	4	3	4	2	35
Ru	2,1 ¹ ($<1^2 - 5,0^3$)	1,8 ($<1 - 3,2$)	2,5 ($<1 - 5,1$)	1,7 ($<1 - 3,5$)	3,2 ($2,3 - 4,5$)	3,4	2,3±0,2 ⁴
Rh	1,6 ($<1 - 4,8$)	1,4 ($0,2 - 2,7$)	3,1 ($<1 - 5,1$)	1,8 ($1,2 - 2,9$)	3,7 ($1,2 - 6,2$)	2,1	2,0±0,3
Pd	0,9 ($<1 - 2,5$)	<1	1,2 ($<1 - 2,6$)	<1	<1	<1	0,8±0,1
Ag	16 ($4 - 42$)	12 ($7 - 15$)	11 ($5 - 24$)	11 ($7 - 17$)	13 ($5 - 21$)	11	14±1
Os	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Ir	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Pt	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7
Au	2,9 ($<3 - 36$)	2,7 ($<3 - 4,4$)	4,4 ($<3 - 8,5$)	2,2 ($<3 - 3,7$)	2,8 ($<3 - 4,7$)	7,4	3,3±1,1

Примечание: КУ – ключевой участок; ¹ – среднее; ² – минимум; ³ – максимум; ⁴ – стандартная ошибка

Наибольшие концентрации Ag и Au в сухом веществе коры лиственницы даурской установлены в образцах, отобранных на территории ключевого участка № 1, приуроченного к Вьюнскому золоторудному месторождению. В пробе коры, отобранной вблизи локализации рудоносной зоны месторождения, концентрация золота составляет 36 мкг/кг, что в 10,9 раза превышает среднее значение для Вьюнского рудного поля в целом ($3,3 \pm 1,1$ мкг/кг). При этом контрастность содержания золота в коре лиственницы даурской в границах золоторудного месторождения составляет 5,4 – 1,6 раз. Полученные результаты для Вьюнского рудного поля согласуются с известными данными о концентрировании золота растениями, произрастающими на золоторудных площадях [7, 8].

Максимальные концентрации серебра в сухом веществе коры достигают 42 мкг/кг, что в 3 раза выше средней концентрации для Вьюнского рудного поля в целом и в 2,6 раза выше относительно ключевого участка № 1. Повышенные уровни накопления серебра зафиксированы в границах золоторудного месторождения, однако пространственная локализация эпицентров аномалий содержания золота и серебра не совпадают.

По результатам расчетов коэффициентов парной корреляции между содержаниями благородных металлов в коре лиственницы даурской на территории Вьюнского рудного поля установлено, что значимая положительная связь наблюдается только между концентрациями рутения и родия (коэффициент парной корреляции $r = 0,52$ при $p = 0,05$). Однако, для коры лиственницы даурской значимые ($p = 0,05$) парные корреляции наблюдаются между содержаниями Ru с Lu, Sr, Ca, Mo, Fe и Tm; для Rh с Sr, Ca, K и Se; для Pd с Hf, Pb, Sn и Zn; Ag с Ti, Zn, Sn, Pb, Ge и Hf; для Pt с Ta, Sb, Hf, Bi и W; для Au с Ti, V, Fe, Ge, As, Y, Zr, Nb, PЗЭ, Th и U. Перечисленные парные корреляции находят отражение в результатах кластерного анализа биогеохимических данных исследования коры лиственницы даурской на территории Вьюнского рудного поля. Так для коры лиственницы было выделено несколько экогеохимических кластеров, включающих благородные металлы: кластер, объединяющий Ag и Pd с группой халькофильных элементов (Pb-Zn-Sn); кластер, объединяющий Ru и Rh с химическими элементами сильного биологического накопления (Ca, K, P) [9] и элементами, способными в почвах в повышенном количестве находится в подвижных формах и за счет этого наиболее интенсивно накапливаться в растениях (Mn, Cu, Ni и др.) [4]. Полученные сведения о совместном накоплении Ru и Rh с биофильными химическими элементами в коре лиственницы на территории Вьюнского рудного поля согласуются с данными экспериментальных исследований, доказывающих высокий потенциал биогенного концентрирования элементов платиновой группы [10].

По результатам сравнения концентрации Ag и Au в сухом веществе коры лиственницы даурской с соответствующими кларками ноосферы (биосферы) [11] и средними содержаниями в референтном растении [12] установлено, что для коры лиственницы на территории Вьюнского рудного поля характерны положительные геохимические аномалии золота (средние значения кларков концентрации – 3,3 и 4,8), и отрицательные аномалии серебра (средние значения кларков концентрации – 0,1 и 0,3). Причиной формирования повышенных величин кларков концентрации золота служит то, что кора лиственницы даурской является безбарьерным видом по отношению к высоким концентрациям золота в почвах [5, 13]. Тогда как по отношению к серебру у живых растений существует антиконцентрационный физиологический барьер [5]. Сопоставление уровней концентрации других рассматриваемых в работе благородных металлов в сухом веществе коры лиственницы даурской с кларками ноосферы (биосферы) и средним составом референтного растения затруднен в силу неопределённости последних.

Заключение

Проведенные биогеохимические исследования коры лиственницы даурской (*L. dahurica Turcz.*) на территории Вьюнского золоторудного поля позволили установить особенности накопления благородных металлов (золото, серебро, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина) в сухом веществе коры. Определение геохимических ассоциаций элементов и степени контрастности биогеохимических аномалий позволили подтвердить научные данные (в т. ч. и экспериментальные) о геохимии благородных металлов на месторождениях золота для территории Вьюнского рудного поля. Важным результатом проведенных исследований также является то, что выявленные уровни накопления благородных металлов корой лиственницы даурской (*L. dahurica Turcz.*) на доэксплуатационном этапе освоения объектов Вьюнского золоторудного поля могут быть использованы в качестве фоновых характеристик при осуществлении эколого-геохимического мониторинга при последующем освоении месторождения.

Библиографический список

1. Беневольский Б. И. Основные направления освоения и развития минерально-сырьевой базы благородных металлов / Б. И. Беневольский, С. С. Вартанян // Разведка и охрана недр. – 2013. – № 4. – С. 23–27.
2. Михайлов Б. К. Концепция новых центров экономического роста в современных условиях на примере Яно-Колымской золоторудной провинции / Б. К. Михайлов, А. И. Некрасов, О. В. Петров, С. А. Киммельман, С. Б. Михайлов // Региональная геология и металлогения. – 2010. – № 42. – С. 58–65.
3. Анисимова Г. С. Геологическое строение и состав руд золото-кварцевого месторождения Вьюн, Восточная Якутия / Г. С. Анисимова, Р. И. Протопопов // Руды и металлы. – 2009. – № 5. – С. 59–69.
4. Сорокина О. А. Влияние золотодобычи на состояние растительности долины реки Джалинда (Дальний Восток) / О. А. Сорокина // География и природные ресурсы. – 2009. – № 3. – С. 37–42.
5. Юсупов Д. В. Биогеохимические ореолы золота и ртути Покровского золоторудного месторождения (Верхнее Приамурье) / Д. В. Юсупов // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2009. – № 6. – С. 38–43.
6. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами / под ред. Н. Г. Зырина, С. Г. Малахова. – М. : Гидрометиздат, 1981. – 108 с.
7. Минеев Г. Г. Участие микроорганизмов в геохимическом цикле миграции и концентрирования золота / Г. Г. Минеев // Геохимия. – 1976. – № 4. – С. 577–582.
8. Ковалевский А. Л. О минеральных формах золота в растениях / А. Л. Ковалевский, С. И. Прокопчук // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 242. – № 2. – С. 430–433.
9. Перельман А. И. Геохимия ландшафта / А. И. Перельман, Н. С. Казимов. – М. : Астрель, 1999. – 610 с.
10. Куимова Н. Г. Концентрирование палладия на биогеохимических барьерах / Н. Г. Куимова, В. И. Радомская, Л. М. Павлова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 9. – С. 77–84.
11. Глазовский Н. Ф. Техногенные потоки веществ в биосфере / Н. Ф. Глазовский // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. – 1982. – № 8. – С. 7–28.
12. Markert B. Establishing of 'reference plant' for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting / B. Markert // Water, Air, and Soil Pollution. – 1992. – № 64 (3). – P. 533–538.
13. Разин Л. В. К геохимии золота в коре выветривания и биосфере золоторудных месторождений Кура-нахского типа / Л. В. Разин, И. С. Рожков. – М. : Наука, 1966. – 252 с.

