

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. А.П. ВИНОГРАДОВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

# СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

*Материалы конференции молодых ученых  
(12-17 сентября 2011 г.)*

ПРАЗДНОВАНИЕ  
ЮБИЛЕЯ  
ГОРОДА  
1661-2011  
Иркутск/  
4 июня — 11 сентября  
МОЙ ГОРОД —  
МОЙ ПРАЗДНИК!



Издательство Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН  
Иркутск  
2011

УДК 550.4:552.2/552.4:543/545+548.3  
ББК Д312  
С 56

**Современные проблемы геохимии:** Материалы конференции молодых ученых.  
– Иркутск: Издательство Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2011. – 303 с.

Сборник тезисов содержит основные результаты научных исследований студентов, аспирантов и молодых ученых, которые обсуждались на конференции «Современные проблемы геохимии», прошедшей в Учреждении Российской Академии наук Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН 12-17 сентября 2011 г. Представленные доклады охватывают шесть направлений: геолого-геохимические исследования магматических, метаморфических и осадочных пород; геохимия рудно-магматических систем и геохимические методы поисков; аналитические методы в геологии; экология; экспериментальная геохимия и физика твердотельных материалов; информационные технологии в геологии, геохимии и географии.

Редакционная коллегия: д.г.-м.н. Антипин В.С., д.г.-м.н. Медведев А.Я., д.г.-м.н. Макрыгина В.А., д.т.н. Финкельштейн А.Л., д.г.-м.н. Гребенщикова В.И., д.ф.-м.н. Раджабов Е.А., д.г.-м.н. Кравцова Р.А., к.г.-м.н. Алымова Н.В., Алмаз Я.А.

Проведение конференции и издание сборника осуществляется при организационной и финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-05-06820-моб\_г), Совета научной молодежи ИНЦ СО РАН, Учреждения Российской Академии наук Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Администрации города Иркутска.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Конференция молодых ученых 2011 года «Современные проблемы геохимии» продолжает традиции предыдущих лет обсуждения результатов научных исследований, проводимых аспирантами, магистрантами, студентами и молодыми сотрудниками не только Института геохимии СО РАН, но и других научных учреждений России. С каждым годом расширяется география участников молодежной конференции, которая вышла за пределы Сибирского отделения РАН. В них уже активно участвуют с докладами молодые ученые Российской Академии Наук, Дальневосточного и Уральского региональных отделений РАН, а также вузов г. Москвы, Санкт-Петербурга и Казани. Программа конференции постепенно расширяется и в нее включены также участники из Казахстана (г. Жезказган) и Германии (г. Дортмунд). В 2011 году она представлена шестью основными направлениями геолого-геохимических исследований, которые отражают также современные направления научно-исследовательских работ Института геохимии СО РАН в целом.

**Секция 1 «Геохимия магматических, метаморфических и осадочных пород»** является наиболее объемной и представительной. В ней представлены 29 докладов, затрагивающих проблемы классификации, вещественной эволюции и происхождения породных и минеральных систем земной коры и мантии, традиционных в направлениях классической геохимии.

**Секция 2 «Геохимия рудно-магматических систем и геохимические методы поисков»** представлена 7 докладами и отражает новое направление на данной конференции, которое было выделено в самостоятельный раздел, и затрагивает проблемы геохимии рудообразующих эндогенных процессов. Отдельные доклады посвящены обсуждению геохимических методов поисков полезных ископаемых на примере объектов, имеющих практическое значение.

**Секция 3 «Геохимия окружающей среды»** представлена 26 докладами и отражает постепенно растущий интерес исследователей к экологическим вопросам, то есть к крайне важным проблемам охраны окружающей природной среды. На секции будут рассмотрены закономерности нахождения и распределения элементов в природных экосистемах для целей экологического анализа.

**Секция 4 «Экспериментальная геохимия и физика твердых материалов»** представлена 6 докладами, которые также связаны с традиционным направлением работ Института геохимии СО РАН и затрагивают вопросы синтеза новых минералов и физико-химических условий формирования минеральных парагенезисов как в экспериментальных лабораторных, так и в природных условиях.

**Секция 5 «Аналитические методы в геохимии»** представлена 12 докладами и отражает последние достижения в области разработки и совершенствования методов аналитических исследований. Это направление является одним из приоритетных, поскольку лежит в основе геохимии-науки, изучающей распределение и поведение химических элементов в различных геологических процессах в земной коре и мантии Земли.

**Секция 6 «Информационные технологии в геологии, геохимии и географии»** впервые включена в программу и представлена 7 докладами, которые показывают важность интеграционных междисциплинарных исследований на основе современных информационных систем, разработке технологий построения распределенных информационных систем, обработке и хранения БД, поиска и передачи геоинформации.

*Ответственный редактор,  
д.г.-м.н., профессор Антипин В.С.*

# **ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ, МЕТАМОРФИЧЕСКИХ И ОСАДОЧНЫХ ПОРОД**

## **ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦАХ НИЖНЕТИМСКОЙ ПОДСВИТЫ КМА (ЦЕНТРАЛЬНАЯ РОССИЯ)**

Абрамов В.В.

*ВГУ, Воронеж, avova82@mail.ru*

В центральной части Тим-Ястребовской структуры Воронежского кристаллического массива (ВКМ) широко развиты углеродистые стратифицированные докембрийские образования, метаморфизованные в условиях зеленосланцевой фации и содержащие повышенные концентрации благородных металлов (Pt - до 0,72 г/т; Pd - до 0,61 г/т; Au - до 2,20 г/т; Rh - до 0,5 г/т; Ir - до 1 г/т; Os - до 0,06 г/т).

В процессе разноплановых геологических работ на территории Тим-Ястребовской структуры было выявлено 15 разномасштабных рудопроявлений и около 60 пунктов минерализации платиноидов, золота [Чернышов, 2004]. Изученные черные сланцы локализуются в пределах Луневско-Введенского участка Прилепско-Мальцевской золото-платиноидной полиметаллической рудной зоны в объеме нижнетимской подсвиты оскольской серии раннего протерозоя.

Одним из главных факторов, контролирующих повышенные содержания благородных металлов, в метаосадочных породах подсвиты, является углеродистое вещество, содержание которого в шлифах может достигать 80-85 мас. % или до 18-20 мас. % органического углерода в пробе (кулонометрический метод, лаборатория ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург) [Абрамов, 2006]. По содержанию углеродистого вещества сланцы подразделяются на: а) высокоуглеродистые (У.В. > 50 % отн.; Сорг. = 7-20 мас. %); б) углеродистые (У.В. – 20-50 % отн.; Сорг. = 3-7 мас. %) и в) малоуглеродистые (У.В. < 20 % отн.; Сорг. < 3 мас. %) [Юдович и др., 2000].

Природа углерода в черных сланцах Луневско-Введенского участка во многом дискуссионна, но большинство исследователей склоняются к биогенному происхождению углеродистого вещества. Изучение геологического разреза нижнетимской подсвиты проводилось многими авторами, но до настоящего времени достоверно не установлено в каком именно порядке чередуются различные петрографические разновидности метапелитов и силикатно-карбонатных пород и не определены состав и объемы петрографических ритмов. Геологические наблюдения и геохимические данные позволяют лишь уверенно рассматривать силикатно-карбонатные породы тимской свиты, как более глубоководные образования по сравнению с метапелитами [Чернышов, и др., 2005]. Целью данной работы является характеристика условий образования различных по содержанию углеродистого вещества сланцев оскольской серии Курской магнитной аномалии на основе анализа распределения редкоземельных элементов. Определение концентраций редкоземельных элементов (22 пробы) проводилось методом плазменной спектроскопии (ICP-MS) в лаборатории ИГЕМ РАН, г. Москва. Лантаноиды (REE) подразделяются на три группы: легких – La-Pr (LREE), средних – Nd-Dy (MREE) и тяжелых – Ho-Lu (HREE) редкоземельных элементов [Балашов, 1976; Шатров, 2007].

В настоящее время редкоземельные элементы широко применяются для реконструкции условий и обстановок образования осадочных и метаморфических горных

пород. Применение редкоземельных элементов для реконструкций обстановок осадкообразования базируется на некоторых принципах [Балашов, 1976; Шатров, 2007]: а) лантаноиды слабо подвижны в зоне диагенеза, катагенеза и метаморфизма; б) метаморфические породы наследует характер распределения редких земель от материнской осадочной породы; в) на начальной стадии диагенеза происходит слабое перераспределение лантаноидов за счет растворения реакционно-способных фаз осадков, при этом тяжелые земли более подвижны, чем легкие; г) с развитием в осадках восстановительных условий в наибольшей степени возрастают содержания легких лантаноидов, а при смене восстановительных условий на окислительные – концентрации легких земель уменьшаются в большей степени, чем тяжелых.

Для характеристики особенностей распределения редкоземельных элементов в сланцах нижнетимской подсвиты были использованы две группы геохимических коэффициентов. Первая группа коэффициентов позволяет проанализировать глубоководность и отдаленность области осадконакопления от береговой линии. Установлено, что по мере увеличения глубины осадочного бассейна и отдаленности области осадконакопления от береговой линии возрастают коэффициенты Yb/Sm, Y/Sm, и убывают La/Yb, La/Sm, Ce/Sm,  $\sum(REE+Y)$ . Отношение La/Yb – характеризует общий наклон спектра лантаноидов и может выступать как мера относительного обогащения легкими редкими землями относительно тяжелых, косвенным образом свидетельствует о глубинности образования осадка [Шатров, 2007]. Уменьшение La/Yb в осадке (особенно близкого вещественного состава) предполагает более мористые условия седиментации. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Вариации отношений редкоземельных элементов в метаосадочных породах нижнетимской подсвиты (в г/т).

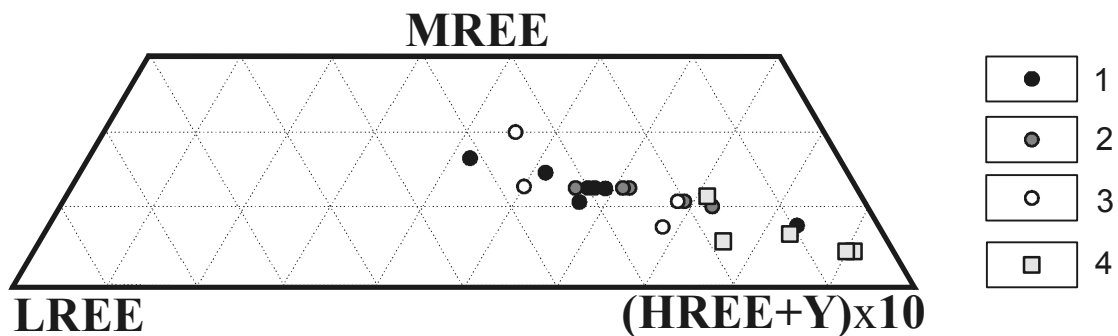
Коэффициент	Высокоуглеродистые сланцы	Углеродистые сланцы	Малоуглеродистые сланцы	Силикатно-карбонатные породы
$\sum REE+Y$	294,18	165,50	190,96	69,22
La/Sm	5,88	5,55	5,94	4,26
Ce/Sm	11,24	9,99	12,72	8,13
La/Yb	26,96	12,56	15,55	6,00
Yb/Sm	0,36	0,48	0,44	0,95
Y/Sm	2,96	3,38	3,37	9,24
$\sum Ce/\sum Y$	6,08	4,66	5,82	1,75
Ce/Ce*	0,91	0,86	1,04	0,90

Анализ таблицы 1 позволяет с одной стороны сделать вывод, что обстановки образования высокоуглеродистых сланцев менее глубоководны и приближены к береговой линии относительно углеродистых сланцев и мраморизованных известняков и доломитов. С другой стороны, малоуглеродистые сланцы явно выпадают из предполагаемого литологического профиля высокоуглеродистые сланцы → углеродистые сланцы → малоуглеродистые сланцы → силикатно-карбонатные породы. Некоторые показатели (La/Sm, Ce/Sm) в малоуглеродистых разновидностях сланцев даже превышают аналогичные коэффициенты для высокоуглеродистых сланцев, хотя, вероятно, малоуглеродистые сланцы должны занимать промежуточное положение между углеродистыми сланцами и тремолит-карбонатными породами.

Вторая группа коэффициентов позволяет оценить климатические условия и определить обстановки седиментации формирования первичных осадков. Отношение  $\sum Ce/\sum Y$  – индикатор климата, отражает интенсивность процессов выветривания. Значение

$\Sigma Ce/\Sigma Y=3$ , рассматривается как граничное между отложениями гумидных и аридных обстановок, и в аридном климате отношение уменьшается [Балашов, 1976; Шатров, 2007]. По величине коэффициента  $\Sigma Ce/\Sigma Y$  сланцы нижнетимской подсветы резко отличаются от силикатно-карбонатных пород – 4,66-6,08 против 1,75 соответственно. Отношение  $Ce/Ce^*$ , нормированное к глинам платформ по Ю.А. Балашову – индикатор седиментационных обстановок, величина которого для окраинно-континентальных обстановок составляет 0,9-1,3. Отношение  $Ce/Ce^*$  в нижнетимских метаосадочных породах колеблется от 0,86 до 1,04, что может свидетельствовать о единой тектонической обстановке их формирования, хотя доказано, что образование пород нижнетимской подсветы происходило на предрифтовой стадии эволюции Тим-Ястребовской рифтогенной структуры [Холин, 2001].

С помощью треугольной диаграммы LREE-MREE-(HREE x10) возможно выделить поля, отвечающие определенным обстановкам осадкообразования: при смене континентальных и прибрежно-морских обстановок седиментации на более глубоководные морские в осадках возрастает содержание тяжелых земель при одновременном уменьшении легких [Балашов, 1976; Шатров, 2007]. Анализируя положение составов сланцев Луневско – Введеского участка (рис. 1) можно также отметить, что силикатно-карбонатные породы являются более глубоководными образованиями – они обеднены легкими лантаноидами и обогащены тяжелыми. Сланцы различной углеродистости по соотношению редких земель практически не отличаются.



**Рис. 1.** Положение составов метаосадочных пород нижнетимской подсветы на диаграмме LREE-MREE-(HREE x10). Условные обозначения: 1 – высокоуглеродистые сланцы; 2 – углеродистые сланцы; 3 – малоуглеродистые сланцы; 4 – силикатно-карбонатные породы.

Подводя итог проведенным исследованиям, следует отметить, что анализ распределения редкоземельных элементов не позволил разделить сланцы с различным содержанием углеродистого вещества по условиям образования. Вероятно, насыщение терригенно-глинистых пород углеродистым веществом происходило вне зависимости от удаления области осадконакопления от береговой линии. Нельзя также исключать вариант, при котором реконструировать условия образования углеродистых образований с помощью интерпретации распределения редкоземельных элементов невозможно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-98.2011.5.*

#### Литература:

Абрамов В.В. Роль углеродистого вещества в черносланцевых породах центральной части Тим-Ястребовской структуры ВКМ в концентрации благородных металлов // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Геология – 2006. – вып. 1. – С. 101-107.

Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов // М.: Наука, 1976 – 265 с.

Холин В.М. Геология, геодинамика и металлогения раннепротерозойских структур КМА: автореф.

дис. канд. геол.-минер. наук // Воронеж, 2001. – 24 с.

Чернышов Н.М., Альбеков А.Ю., Абрамов В.В. Редкоземельные элементы в рудоносных черносланцевых толщах Тим-Ястребовской структуры как источник дополнительной генетической информации // Металлогения древних и современных океанов – 2005. Формирование месторождений на разновозрастных океанических окраинах. Том I. – Миасс: ИМин УрО РАН. – 2005. – С. 37-41.

Чернышов Н. М. Платиноносные формации Курско-Воронежского региона (Центральная Россия) // монография; Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. – 2004. – 448 с.

Шатров В.А. Лантаноиды как индикаторы обстановок осадкообразования (на основе анализа опорных разрезов протерозоя и фанерозоя Восточно-Европейской платформы) // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. – Москва. – 2007. – 36 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии // Санкт-Петербург: Наука. – 2000. – 479 с.

## ИЗОТОПНО-КИСЛОРОДНАЯ ГЕОТЕРМОМЕТРИЯ ЭЛЬДЖУРТИНСКИХ ГРАНИТОВ

Авдеенко А.С., Дубинина Е.О., Носова А.А.

*ИГЕМ РАН, Москва, delta@igem.ru*

Проведено изотопно-кислородное изучение Эльджуртинского гранитного массива, расположенного в пределах крупного Тырнаузского W-Mo месторождения (Северный Кавказ). Изотопно-кислородные исследования эльджуртинских гранитов проводились и ранее [Костицын, 1995; Gazis et al., 1995], однако эти работы были основаны на данных, полученных методом объемного фторирования, точность которого менее высока, чем современного метода фторирования с применением лазерного нагрева [Sharp, 1990]. Нами с помощью метода лазерного фторирования детально исследован не только валовый состав эльджуртинских гранитов, но и состав минералов, слагающих эти породы (Qtz, Bi, Fsp). Изотопный состав кислорода гранитов и слагающих их минералов изучался в образцах, отобранных по вертикальному разрезу в интервале 2.6 км (скв. 1 Тырнауз, абс. отм. от +100 м до -2635 м). Изотопно-кислородные данные рассмотрены нами в контексте с детальным петрологическим и геохимическим анализом пород.

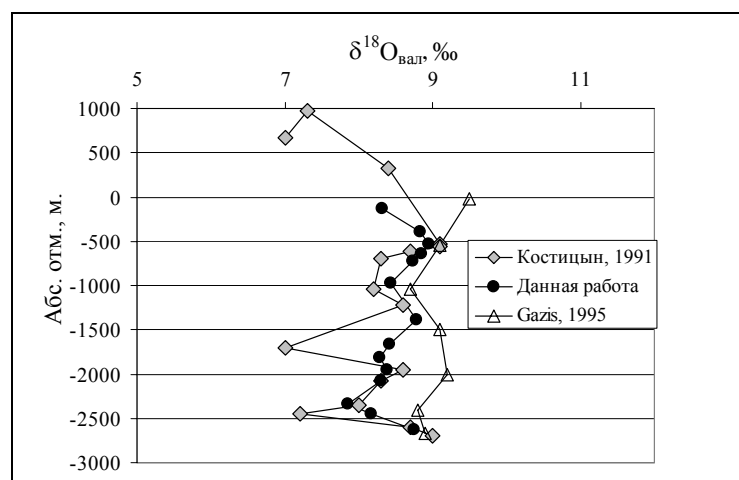


Рис. 1. Изотопный состав кислорода валовых проб гранитов Эльджуртинского массива

Методика изотопного анализа кислорода. Изотопный анализ кислорода в минералах, представленных отобранными вручную кристаллами Qz, Bt и Pl, проводился методом фторирования с использованием лазерного нагрева [Sharp, 1990]. Нами использовался CO<sub>2</sub> лазер с максимальной мощностью 30 W и длиной волны 10.63 μm (New WaveTM Research, USA, Модель MIR10-30). Навески образцов составляли от 1 до 2 мг и помещались в держатель (обычно 24 образца) вместе с навесками международных и внутренних стандартов. Для контроля правильности анализа проводилось разложение международных стандартов NBS-28, NBS-30 (9.58 и 5.10 ‰ рекомендовано IAEA) и UWG-2 (5.80 ‰, Valley, 1995). Калибровка рабочего эталона проведена путем многократного измерения стандартов NBS-28 и UWG-2 (более 40), при этом δ<sup>18</sup>O в стандарте NBS-30 составляет 5.13±0.15 ‰ (20 измерений).

Анализ Pl методом лазерного фторирования, когда в реакционной камере находится одновременно много образцов, требует особенно тщательного подхода. Это связано с тем, что плагиоклаз наименее устойчив к воздействию фторидов и существует вероятность разложения Pl при низкой температуре, до начала нагрева минерального зерна лазерным лучом. При этом может произойти контаминация выделяемого во время прогрева кислорода в измеряемом образце кислородом, выделяющимся при реакции остальных образцов, находящихся в камере. Нами был разработан метод контроля правильности изотопного анализа Pl, который сводится к размещению в держателе дополнительного внутреннего стандарта плагиоклаза (ОЛ-1), обычно не менее 4-6 навесок. Во время аналитической серии стандарт ОЛ-1 измерялся через равные промежутки, обычно через каждые 4-6 образцов плагиоклаза. Отсутствие дрейфа изотопного состава в стандарте ОЛ-1 гарантировало получение корректных изотопных данных. Нами установлено, что значительный дрейф наблюдается только в случае, когда образцы Pl представлены тонко истертой фракцией. При размерности образцов выше 0.1-0.2 мм и этот дрейф отсутствует. Все исследованные образцы фракций Pl Эльджуртинских гранитов имели размерность > 0.25 мм.

Для фторирования валовых проб пород гранитов, представленных тонко истертым материалом применялся метод нагрева расфокусированным лазерным лучом (Spicuzza, 1998).

Масс-спектрометрические измерения газообразного O<sub>2</sub> проводились в on-line режиме на приборе DELTA<sup>plus</sup> (Finnigan) в режиме двойного напуска. Воспроизводимость анализа контролировалась по параллельным пробам и составила от ± 0.1 до ± 0.2 ‰ в зависимости от типа образца.

Результаты и их обсуждение. В пределах изученного вертикального разреза граниты Эльджуртинского массива характеризуются варьирующими текстурно-структурными, минералогическими и геохимическими особенностями, разными интенсивностью и составом метасоматических изменений. В пределах изученного нами разреза были выделены две основные разновидности биотитовых гранитов: порфиroidные (ПГ), которые слагают верхнюю (+100 ÷ - 800 м) и нижнюю части разреза (-1900 ÷ -2500 м), и мелкозернистые равномернозернистые (МРГ), приуроченные к средней части разреза. Последние вмещают три интервала мощностью около 100 м (по керну), сложенные порфиroidными гранитами. Все граниты прорваны дайками аплитов и лейкогранитов. МРГ имеют наименее фракционированный, «примитивный» геохимический облик, для них отмечаются максимальные концентрации Sr (170-190 ppm) и Ba (390-420 ppm) при низком отношении Rb/Sr (1.2-1.3), минимальные содержания Nb (15-17 ppm), умеренная величина Eu фномалии (Eu/Eu\* = 0.5) и наибольшая в разрезе величина отношения La/Yb (72-88). Изотопный состав кислорода валовых проб МРГ варьирует в узких пределах значений δ<sup>18</sup>O = 8.3-8.6 ‰.

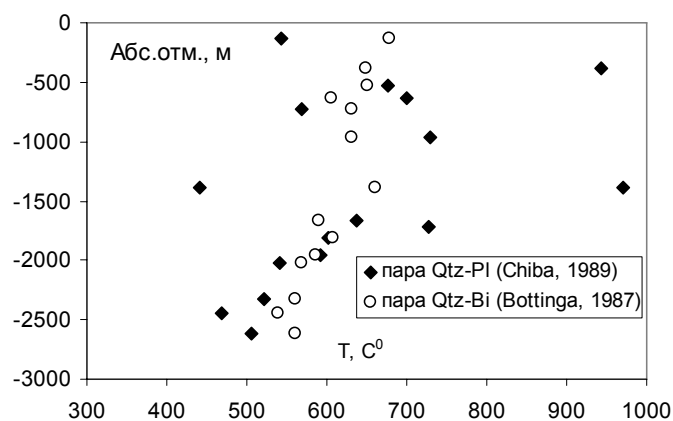
ПГ демонстрируют более фракционированный характер (Rb/Sr 1.5-1.8; Nb 16-21



ppm; Eu/Eu\* 0.3-0.4; La/Ybn 61-81), более выраженный в верхней части разреза этих пород. Верхняя часть разреза ПГ характеризуется повышенными значениями  $\delta^{18}\text{O}$  (8.4-9.1 ‰), в отличие от ПГ нижней части разреза ( $\delta^{18}\text{O} = 7.9-8.5$  ‰). ПГ, слагающие «прослой» в МРГ, имеют величину  $\delta^{18}\text{O} = 8.9$  ‰.

Наконец, дайки аплитов и лейкогранитов имеют геохимический характер предельных дифференциатов (Rb/Sr 6-11; Eu/Eu\* 0.1-0.2 и др.) и отличаются наиболее высокими значениями  $\delta^{18}\text{O} = 9.3-10.0$  ‰.

**Изотопная геотермометрия.** Для геотермометрических расчетов во всех пробах биотитовых гранитов, отобранных по разрезу, анализировался изотопный состав кислорода классического «гранитного» минерального триплета - Qtz, Bi, и Pl. Расчеты температуры проведены по изотопным термометрам Bottinga, Javoy, 1987 (Qtz-Bi) и Chiba et al., 1989 (Qtz-Pl). Полученные оценки температуры по парам Qtz-Bi и Qtz-Pl в целом согласуются друг с другом, и только в отдельных случаях пара Qtz-Pl дает нереально высокие или заниженные температуры. Изотопная неравновесность полевых шпатов отмечалась и в работе [Gazis et al., 1995], авторы связывают это с наиболее поздним закрытием изотопной системы этих минералов. Полученные нами данные показывают, что нарушение изотопной системы Pl происходило главным образом в верхней части разреза, (-1500 м и выше). В нижней части термометрия по обоим минеральным парам дает вполне согласующиеся оценки (рис. 2).



**Рис. 2.** Оценки температур по изотопным геотермометрам Qtz-Bi и Qtz-Pl по вертикальному разрезу Эльджуртинских гранитов.

Закрытость изотопно-кислородной системы гранитов Эльджурты в целом иллюстрируется поведением  $\delta^{18}\text{O}$  кварца и биотита. На диаграмме  $\delta^{18}\text{O}(\text{минерал})-\Delta$  ( $= \delta^{18}\text{O}_{\text{Qtz}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Bt}}$ ) интерполяция на величину  $\Delta = 0$  попадает в область изотопного состава кислорода валовых проб (рис. 3) Эльджуртинских гранитов.

Температуры закрытия изотопно-кислородной системы минералов, определенные по паре Qtz-Bt, лежат в субсолидусном интервале 561-675 °C. Наблюдается линейное снижение T с глубиной, четко выраженное для верхней и нижней частей разреза, сложенных порфиroidными гранитами, и нарушаемое разбросом точек в средней части разреза (в интервале абс. отм. от -800 до -1900 м). Значимая корреляция ( $R = 0.72$ ,  $n = 13$ ) между  $\delta^{18}\text{O}$  валовых проб гранитов и  $T_c$  отражает остывание интрузива и воздействие на граниты только собственного субсолидусного флюида. Появление высоких значений T в средней части разреза совпадает с появлением в этой зоне прослоя гранитов ПГ-типа (рис.2); что можно трактовать как свидетельство более позднего внедрения расплавов, сформировавших верхние порфиroidные граниты в граниты МРГ-типа.

Полученные нами данные показывают, что в отличие от оценок T, опубликованных

ранее [Gazis et al., 1995], поведение  $T$  закрытия изотопных систем минералов Эльджуртинских гранитов закономерно варьирует с глубиной (рис. 2). Для объяснения вариаций  $\delta^{18}\text{O}$  в МРГ средней части разреза, можно также рассмотреть изотопный состав кислорода равновесного с минералами гранитов флюида (рис. 4).

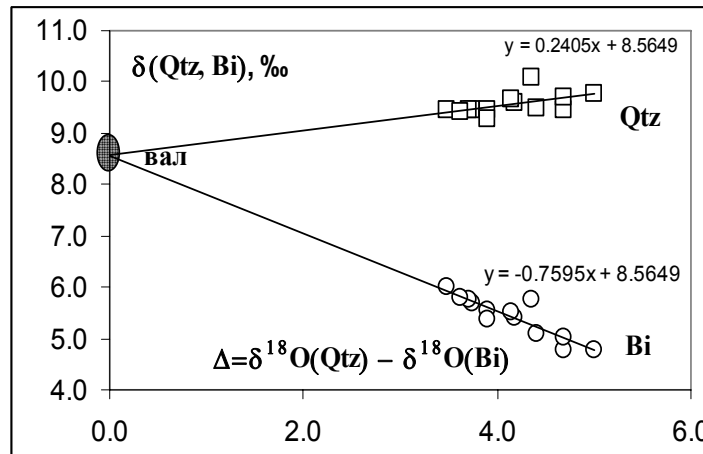


Рис.3. Поведение изотопных составов Qtz и Bi в зависимости от  $\Delta = \delta^{18}\text{O}_{\text{Qtz}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Bi}}$ .

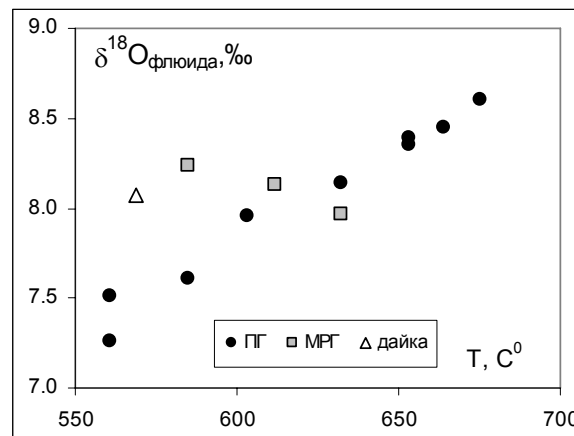


Рис. 4. Изменение  $\delta^{18}\text{O}$  флюида в зависимости от  $T$  закрытия изотопной системы Qtz-Bi.

Расчет  $\delta^{18}\text{O}$  флюида с использованием уравнения кварц-вода [Bottinga, Javoy, 1987] и оценок  $T$  по паре Qtz-Bi показывает, что флюид, равновесный с кварцем ПГ, характеризуется значениями  $\delta^{18}\text{O} = 7.3\text{-}8.6\text{‰}$ , причем имеет место закономерное обеднение флюида изотопом  $^{18}\text{O}$  с глубиной, что выражается в наличии корреляции между  $T$  гранита и  $\delta^{18}\text{O}$  флюида ( $R=0.78$ ). Фигуративные точки, отвечающие изотопному составу флюида, равновесного с МРГ средней части разреза (от  $-800$  до  $-1900$  м) в целом не показывают зависимости от  $T$ , изменяющейся от  $580$  до  $630$  °C, и соответствуют равновесию с ПГ при  $T$  около  $630$  °C. Это позволяет предположить, что МРГ средней части разреза подверглись воздействию мощного флюидного потока, вероятным источником которого являлись окружающие их ПГ. Это обстоятельство согласуется с геологическими наблюдениями, которые показывают [Докучаев, Носова, 1994], что данная часть разреза подверглась наиболее интенсивной гидротермальной проработке и только здесь распространена молибденит-висмутиновая рудная минерализация, тогда как для ПГ верхней и нижней частей разреза характерна шеелит-вольфрамитовая минерализация.

*Работа поддержана грантом РФФИ № 09-05-00584а.*

### Литература:

- Докучаев, А.Я., Носова А.А. Рудная минерализация в разрезе Тырныаузской глубокой скважины (Северный Кавказ) // Геология рудн. месторождений. – 1994. – Т. 36. – № 3. – С. 218-229.
- Костицын, Ю.А. Условия становления Эльджуртинского гранита по изотопным данным (кислород и стронций) в вертикальном разрезе // Геохимия. – 1995. – № 6. – С. 780-797.
- Bottinga, Y., Javoy M. Comments on stable isotope geothermometry: the system quartz–water // Earth. Plan. Sci. Lett. – 1987. – V. 84. – P. 406-414.
- Chiba H., Chacko T., Clayton R.N. & Goldsmith J.R. Oxygen isotope fractionations involving diopside, forsterite, magnetite, and calcite: Applications to geothermometry // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1989. – V. 53. – P. 2985-2995.
- Gazis C.A., Lanphere M., Taylor H.P., Gurbanov A.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  studies of the Chegem ash-flow caldera and the Eldjurta Granite: Cooling of two Pliocene igneous bodies in the Greater Caucasus Mountains, Russia // Earth and Planet. Sci. Lett. – 1995. – V. 134. – P. 377-391.
- Sharp Z.D. A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios in silicates and oxides // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1990. – V. 54. – P. 1353-1357.
- Spicuzza M.J., Valley J.W., M.J. Kohn et al. // The rapid heating, defocused beam technique: a  $\text{CO}_2$ -laser-based method for highly precise and accurate determination of  $\delta^{18}\text{O}$  values of quartz // Chemical Geology. – 1998. – V. 144. – P.195-203.
- Valley J.W., Kitchen N., Kohn et al. UWG-2, a garnet standard for oxygen isotope ratios: Strategies for high precision and accuracy with laser heating // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V. 59. – P. 5223-5231.

## ГЕОХИМИЯ ВУЛКАНИТОВ УДИНО-ВИТИМСКОГО СЕКТОРА ЗАПАДНО-ЗАБАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ ОБЛАСТИ

Андрющенко С.В., Воронцов А.А.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, svandrus@igc.irk.ru*

Развитие Монголо-Охотского складчатого пояса на месте закрывшегося в среднем палеозое Палеоазиатского океана привело к образованию многочисленных палеорифтовых структур, в том числе и Западно-Забайкальской рифтовой области (ЗЗРО). Её развитие было сопряжено с образованием системы грабенов вдоль Монголо-Охотского шва [Булнаев, 2006]. Как показывают многочисленные датировки по магматическим породам рифтовая стадия этой части Монголо-Охотского складчатого пояса (МОСП) началась в карбоне-перми (310-270 млн. лет назад), формированием классической бимодальной ассоциации цаган-хунтейской свиты (субщелочные базальты – трахириолиты и комендиты) [Воронцов и др., 2004]. Дальнейшее развитие магматизма в мезозое происходило в пределах как уже сформированных, так и в новообразованных грабенах практически непрерывно, вплоть до начала позднего мела, когда масштабы вулканизма значительно сократились [Ярмолук и др., 2000].

В структуре Западно-Забайкальской рифтовой области Удино-Витимский сектор занимает северо-восточное положение и представляет собой систему сопряженных впадин по долинам рек Уда и Заза, а также Еравнинских озер на северо-восточном окончании сектора. Вулканические толщи, выполняющие горстовые обрамление впадин, обладают значительной мощностью (до 2000 м) и представляют особый интерес для изучения эволюционных закономерностей изменения состава магматических пород в процессе развития рифтовой системы. Следует отметить, что Удино-Витимский сектор имеет

наиболее полную магматическую историю среди других секторов Западно-Забайкальской рифтовой области в интервале от 230 до 50 млн. лет. По характеру распределения и составам породных ассоциаций в геологической истории Удино-Витимского сектора можно выделить следующие основные этапы формирования:

**Позднетриасовый этап** представлен вулканическими толщами цаган-хунтейской свиты, являющейся вулканическим аналогом щелочных гранитов-сиенитов малокуналейского комплекса. В ее строении принимают участие трахириолиты, комендиты, трахиты, субщелочные андезиты и андезибазальты. Мощность толщи составляет 800-1000 м. Вулканиды цаган-хунтейской свиты наибольшее свое распространение получили в пределах хребта Цаган-Хуртей, однако распространены далеко к западу за его пределы, где выстилают основание мезозойских впадин Западного Забайкалья. Кислые составляющие свиты тяготеют к верхним частям разрезов, а также слагают небольшие штоки, дайки и жилы среди пород основного состава. Возраст цаган-хунтейской свиты по данным [Воронцов, 2004] оценивается в диапазоне 236-205 млн. лет. Распространение вулканидов цаган-хунтейской свиты в структурных границах рифтовых палео-грабен и сходство составов продуктов магматизма с магматическими ассоциациями позднеюрского этапа может говорить о начале рифтового этапа развития в Западном Забайкалье уже в раннем мезозое, когда на фоне коллизионного сжатия были заложены крупные глубинные разломы, сдвиги и надвиги, определившие структуры развития континентального рифтогенеза.

Перерыв в вулканизме Удино-Витимского сектора фиксируется отложениями удинской свиты, в составе которой выделяются верхняя и нижняя подсвиты. Нижняя подсвита мощностью до 1400 м сложена конгломератами с прослоями и линзами гравелитов и песчаников. Верхняя подсвита содержит значительные объемы вулканических (кислые эффузивы и их туфы, андезибазальты и базальты, туфолавы и туфобрекчии) и вулканогенного материала – туфопесчаники, туфогравелиты, туфоконгломераты, чередующиеся с алевrolитами. Возраст верхней подсвиты удинской свиты определен по остаткам флоры и фауны и соответствует средней юре. Мощность удинской свиты составляет 1600-2200 м.

**Позднеюрский этап** представлен вулканическими толщами большой мощности (до 2000-2500 м), традиционно относимых к хилокской свите. Для этих пород типичны ассоциации базальтов с щелочно-салическими породами. В строении толщ породы разного состава обычно разделены и образуют обособленные серии вулканических покровов. Основные породы слагают до 70 % объема этих ассоциаций. Они представлены лавами трахибазальтов и трахиандезибазальтов, среди которых типичны плагиопорфировые разновидности, но, кроме того, достаточно обычны пироксен-плагиоклазовые и оливинные разновидности. Эти породы формируют лавовые плато. Салические составляющие ассоциаций – это лавы, спекшиеся и обычные туфы трахитов, трахидацитов, трахириолитов, в меньшей степени щелочных трахириодацитов и комендитов. Они слагают локально распространенные толщи, а также дайки, штоки и силлы. Осадочные породы в отложениях хилокской свиты занимают подчиненное положение и представлены конгломератами, песчаниками и алевrolитами.

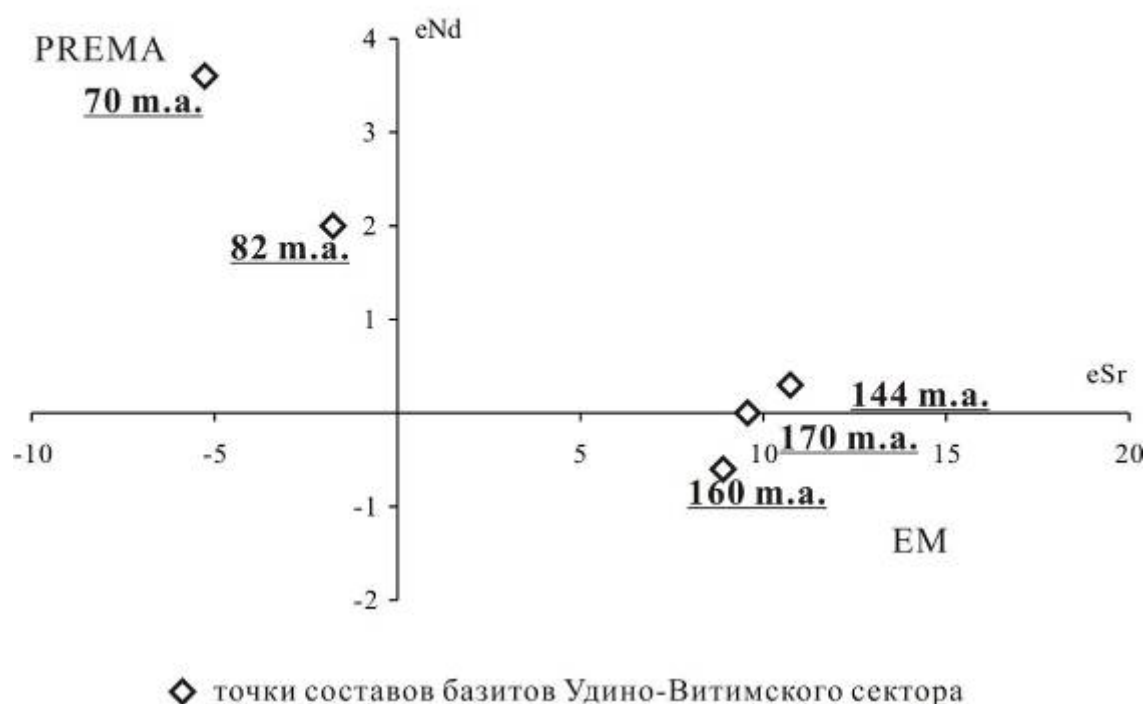
**Этап раннего мела** характеризуется наиболее масштабным и многообразным проявлением магматизма на территории региона.

Среди пород этого этапа преобладают субщелочные оливинные базальты с характерной шаровой отдельностью. Для химического состава пород типична повышенная щелочность (в среднем 6,5-7 мас. %), в связи с чем в их нормативном составе отмечается нефелин (до 1,5 мас. %), содержания  $TiO_2$  и  $MgO$  в целом превосходят таковые в породах поздней юры, так как содержания щелочей и кремнезема в целом более низкие.

**Этап позднего мела** представлен меланефелинитами в районе с. Комсомольское и

полями базальтов на р. Гавриловка и возле с. Гонда. Меланефелениты с. Комсомольского связаны со щитовым вулканом, мощность лавовой серии которого превышает 100 м. По периферии постройки лавы сменяются выходами гиалокластитов, выполняющих древний рельеф в меловых отложениях. Радиологический К-Аг возраст пород определен в 78 млн. лет для базальтов с. Гонда и 70 млн. лет для меланефеленитов с. Комсомольское.

Продукты **эоценового** этапа вулканизма вскрыты скважинами в районе поселка Усть-Эгита (нефелиниты с возрастом 53 млн. лет) и в районе пос. Гарам (кварц-нормативные базальты с возрастом 51 млн. лет).



**Рис. 1.** Положение точек составов базитов Удино-Витимского сектора в координатах  $\epsilon Nd - \epsilon Sr$ .

Согласно имеющимся К-Аг определениям возраста вулканитов [Иванов и др., 1995] можно выделить 7 интервалов магматической активности в мезозое: 1) 232-210 млн. лет, 2) 175-165 млн. лет, 3) 160-150 млн. лет, 4) 144-132 млн. лет, 5) 117-111 млн. лет, 6) 82-78 млн. лет и 7) 72-70 млн. лет. К этой же стадии развития рифтовой области следует отнести и породы эоценового этапа (53-51 млн. лет), которые в отличие от последующих кайнозойских вулканитов сформировались в структурных границах Удино-Витимского сектора. В дальнейшем, начиная с 30 млн. лет назад, магматическая активность была выведена на периферию [Рассказов, 1993], где в пределах Витимского плоскогорья были сформированы мощные лавовые толщи, по объему вполне сопоставимые с раннемезозойскими вулканическими полями цаган-хунтейской и хилокской свит.

В пределах рассматриваемого интервала (232-53 млн. лет) развития Удино-Витимского сектора Западно-Забайкальской рифтовой области можно отметить постепенное сокращение объемов вулканизма, уменьшение разнообразия породных ассоциаций и увеличение общей щелочности в базальтах. Кроме этого, в базитах наблюдается постепенная смена К-серии на Na ( $Na_2O-2 > K_2O$ ). Вместе с тем, во времени также четко прослеживается исчезновение Nb-Ta минимума, уменьшение максимумов по Ba, Sr, Rb, LREE и приближение конфигурации кривой нормированного распределения

редких и редкоземельных элементов к кривой распределения базальтов типа OIB. Базальты ранних этапов развития сектора характеризуются спектром распределения близким по конфигурации к спектру распределения базальтов типа IAB, отличаясь от последних повышенными концентрациями практически всех элементов, что может связываться с вовлечением в процессы магмогенерации фрагментов океанической коры из зон субдукции, предшествовавшей рифтовой стадии в позднем палеозое [Гордиенко и др., 2010; Мазукабзов и др., 2010].

По характеру распределения изотопных данных (Sr, Nd) на рис. 1 четко выражена тенденция эволюции состава источника во времени от источников обогащенной мантии к источникам типа PREMA.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 10-05-00055 и финансовой поддержке Президиума РАН, проект № 4.11.*

#### *Литература:*

Булнаев К.Б. Формирование впадин “забайкальского” типа // Тихоокеанская геология. – 2006. – Т. 25. – № 1. – С. 18-30.

Воронцов А.А., Ярмолюк В.В., Байкин Д.Н. Строение и состав раннемезозойской вулканической серии Цаган-Хуртейского грабена (Западное Забайкалье): геологические, геохимические и изотопные данные // Геохимия. – 2004. – № 11. – С. 1186-1202.

Гордиенко И.В., Булгатов А.Н., Руженцев С.В., Минина О.В., Климук В.С., Ветлужских Л.И., Некрасов Г.Е., Ласточкин Н.И., Ситникова В.С., Метелкин Д.В., Гонегер Т.А., Лепехина Е.Н. История развития Удино-Витимской островодужной системы Забайкальского сектора Палеоазиатского океана в позднем рифее – палеозое // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – № 5. – С. 589-614.

Иванов В.Г., Ярмолюк В.В., Смирнов В.Н. Новые данные о возрастах проявления вулканизма в Западно-Забайкальской позднемезозойской-кайнозойской вулканической области // Доклады РАН. – 1995. – Т. 345. – № 5. – С. 348-352.

Мазукабзов А.М., Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Падерин И.П. Геодинамика Западно-Забайкальского сегмента Центрально-Азиатского складчатого пояса в позднем палеозое // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – № 5. – С. 615-628.

Рассказов С.В. Магматизм Байкальской рифтовой системы // Новосибирск: ВО «Наука». – 1993. – 287 с.

Ярмолюк В.В., Иванов В.Г. Магматизм и геодинамика Западного Забайкалья в позднем мезозое и кайнозое // Геотектоника. – 2000. – № 2. – С. 43-64.

## **РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ООЛИТОВЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ БАКЧАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)**

Асочакова Е.М., Аношкина Ю.В.

*ТГУ, Томск, aem290@inet.tsu.ru*

Бакчарское железорудное месторождение расположено в юго-восточной части Западно-Сибирской низменности и находится в административных границах Бакчарского района Томской области. Месторождение приурочено к верхнемеловым и палеогеновым отложениям, перекрытым довольно мощной толщей (160-200 м) неоген-четвертичного возраста. Железные руды связаны с несколькими горизонтами: нарымским,

колпашевским, тымским и бакчарским. Мощность продуктивных пластов колеблется от 2 до 40 м. Железородные горизонты прослеживаются на всей площади месторождения, а также за ее пределами и разделяются безжелезистыми или слабожелезистыми породами, которые нередко с размывом перекрывают друг друга [Николаева, 1967].

Целью работы является исследование распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в рудах разных гранулометрических классов и оценка их индикаторных возможностей для реконструкции условий образования оолитовых железных руд Бакчарского месторождения.

Определение элементов проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре Agilent Technologies 7500 сх. Метод ИСП-МС стал первым методом, позволяющим одновременно определять весь набор интересующих элементов в геологических образцах, поскольку обладает широким диапазоном определяемых концентраций. Основной проблемой анализа геологических объектов является вскрытие образца и полное переведение анализируемых элементов в раствор. К настоящему времени разработано довольно много схем вскрытия подобных образцов, но большинство из них многоступенчаты, трудоемки и длительны во времени (до 4 суток). Оолитовые железные руды представляю собой особую сложность, поскольку содержат до 80 % окислов железа. Для химического разложения, как такового, это не представляет особой сложности, но для метода ИСП-МС в целом есть некоторые нюансы. Так, например, особую значимость приобретает матричное влияние, поскольку происходит влияние содержания железа в анализируемом растворе на кривую чувствительности масс-спектрометра. Очевидно, что чем больше концентрация матрицы, тем более занижен сигнал анализируемых элементов. Соответственно, особый акцент был сделан на подходящее разбавление образца. Поскольку анализируемые руды не содержат ультрамалых концентраций РЗЭ, то необходимости в концентрировании нет. Образцы готовили трех стадийным кислотным вскрытием с использованием микроволновой системы разложения. На первой стадии образцы навеской 0,1 г растворяли в смеси HF:HNO<sub>3</sub> как 5:1 в микроволновой системе разложения. После чего образцы переводили в хлориды, а затем в нитраты с промежуточными стадиями выпаривания

При оценке состава РЗЭ применялись следующие критерии [Шатров, Войцеховский, 2008]: спектры РЗЭ нормированные по хондриту и глинам платформ [Балашов, 1976];  $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$ ; коэффициенты, характеризующие фациальные обстановки седиментации - La/Yb, La/Sm, Ce/Sm, Yb/Sm, Y/Sm, климат -  $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ , обстановки осадкообразования - Ce/Ce\*, эндогенное воздействие на осадкообразование - Eu/Eu\*, Ce/La (табл. 1).

Руды, отобранные из скважины Поляннского участка Бакчарского месторождения представлены бурыми сцементированными оолитовыми гётит-гидрогётитовыми железняками, зеленовато-серыми глинисто-хлоритовыми микрооолитовыми и темно-бурыми, переходными между оолитовыми гётит-гидрогётитовыми и глинисто-хлоритовыми типами. По последним данным, установленные два типа руд зеленовато-серые глинисто-микрооолитовые и темно-бурые, бурые сцементированные оолитовые гётит-гидрогётитовые железняки являются исходными генетическими типами железных руд месторождения, а между ними располагаются промежуточные (переходные) разновидности или подтипы в разной степени затронутые наложенными преобразованиями (выветриванием, окислением, разрушением волновой эрозией и др.), которые послужили источниками оолитового материала для формирования сыпучих (перемытых) железных руд месторождения [Гринев и др., 2010].

Спектры РЗЭ в оолитовых железных рудах нормированные по хондриту и глине Русской платформы различаются по форме кривых (рис. 1).

По спектру А легкие лантаноиды преобладают на тяжелыми и хорошо выражен Eu

минимум для всех типов руд. По данным [Тейлор, Мак-Леннан, 1988] Eu минимум не связан с поверхностными процессами, а унаследован от исходных магматических пород. Кривая Б более пологая и примерно параллельна горизонтальной оси, т.е. спектр не обнаруживает каких-либо существенных изменений относительно глины платформ. Отмечается обогащенность Ce и средними РЗЭ, что говорит об условиях тропического климата в период формирования руд, которые способствовали предпочтительному выносу Ce в бассейны седиментации. По степени сорбционного осаждения церия лишь красные глины и фораминиферовые илы сопоставимы с гидрооксидами железа. Ce преимущественно сорбируется терригенной силикатной взвесью, опережая все другие РЗЭ, но кроме терригенной составляющей на концентрацию и состав РЗЭ влияют и биогенные компоненты взвеси [Балашов, 1976].

**Таблица 1.** Содержание РЗЭ (г/т) и коэффициенты в оолитовых железных рудах.

Фракции № пробы	Более 0,5 мм			0,5-0,25 мм			Менее 0,25 мм		
	101/1	102/1	105/1	101/2	102/2	105/2	101/3	102/3	105/3
La	43,06	43,94	60,12	85,37	70,73	79,01	58,73	48,14	86,33
Ce	114,8	114,54	164,51	232,6	187,5	218,39	159,85	129,23	247,05
Pr	11,59	12,09	17,48	26,28	21,65	23,78	17,52	13,6	25,11
Nd	48,72	51,5	68,77	103,84	85,37	92,11	68,01	56,44	99,4
Sm	10,45	10,79	14,39	21,92	18,09	18,99	14,2	11,57	20,42
Eu	2,33	2,24	3,27	4,68	3,86	4,22	3,3	2,55	4,51
Gd	10,25	9,87	13,28	20,07	16,18	17,5	13,58	10,38	18,12
Tb	1,62	1,46	2,08	2,88	2,4	2,55	2,11	1,57	2,74
Dy	8,87	8,12	11,24	15,43	13,09	13,79	11,38	8,07	13,95
Ho	1,63	1,4	2	2,61	2,19	2,36	2,09	1,4	2,35
Er	4,35	3,86	5,41	6,88	5,92	6,23	5,42	3,58	6,15
Tm	0,59	0,52	0,77	0,91	0,78	0,84	0,74	0,47	0,85
Yb	4,07	3,87	5,2	6,47	5,69	6,06	5,09	3,35	5,52
Lu	0,55	0,5	0,69	0,82	0,73	0,75	0,67	0,43	0,72
Y	36,62	29,26	41,59	54,78	43,49	50	46,25	29,17	47,19
Σ(REE+Y)	299,5	293,95	410,78	585,55	477,67	536,56	408,94	319,95	580,41
Ce/La	2,67	2,61	2,74	2,72	2,65	2,76	2,72	2,68	2,86
ΣCe/ΣY	3,37	3,99	3,99	4,28	4,28	4,36	3,68	4,48	4,95
Eu/Eu*	0,042	0,041	0,044	0,043	0,043	0,044	0,044	0,044	0,044
Ce/Ce*	0,77	0,75	0,77	0,75	0,73	0,77	0,76	0,76	0,81
La/Yb	10,58	11,35	11,56	13,19	12,43	13,04	11,54	14,37	14,64
La/Sm	4,12	4,07	4,18	3,89	3,91	4,16	4,14	4,16	4,23
Ce/Sm	10,99	10,62	11,43	10,61	10,36	11,50	11,26	11,17	12,10
Yb/Sm	0,39	0,36	0,36	0,30	0,31	0,32	0,36	0,29	0,27
Y/Sm	3,50	2,71	2,89	2,50	2,40	2,63	3,26	2,52	2,31

*Примечания:*

*101/x – Гётит-гидрогётитовые руды;*

*105/x – Глауконит-хлоритовые руды;*

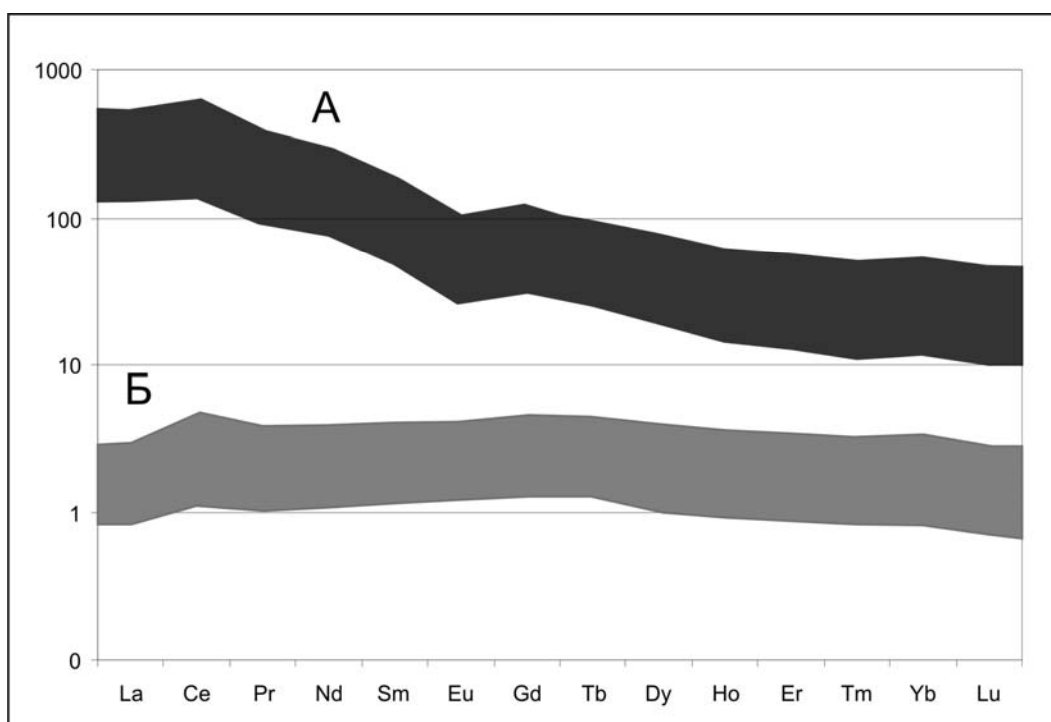
*102/x – Переходные разности руд.*

Значения La/Sm, Ce/Sm, Yb/Sm, Y/Sm несильно варьируют, хотя заметно отличаются для разных гранулометрических классов. Соотношение La/Yb характеризует баланс терригенного и хемогенного способа накопления редких земель в процессе седиментации. Вариации La/Yb от 11,61 до 15 говорит о преобладании терригенного механизма накопления при значимом влиянии воздействия морской воды.

Отношение Ce/Ce\* регистрирует соленость бассейна седиментации в оолитовых



железных рудах меньше 1,0 и указывает на соленость вод в условиях моря. По значениям  $Eu/Eu^* \sim 0,042$ ,  $Ce/La > 2$  фиксируется минимальное эндогенное воздействие на образование оолитовых железных руд.



**Рис. 1.** Нормированные на хондрит (А) и глину Русской платформы (Б) спектры РЗЭ в оолитовых железных рудах.

Наиболее богата РЗЭ по  $\Sigma(REE+Y)$  фракция размерностью 0,5-0,25 мм, наименее – фракция менее 0,25 мм. В целом по содержанию легких лантаноидов фракции более 0,5 мм и менее 0,25 мм имеют одинаковую зависимость, но отличаются по содержанию тяжелых (соотношение  $Yb/Sm$ ). Если смотреть по типам руд: наиболее богаты РЗЭ – глауконит-хлоритовые руды, менее переходные разности. Такое распределение РЗЭ по гранулометрическим классам и типам руд полностью согласуется с данными по их минеральному составу, где глинистые и гидрослюдистые минералы характерны для фракции размерностью более 0,5 мм и менее 0,25 мм, а гётит и гидрогётит – 0,5-0,25 мм. Глинистые фракции взвеси способствуют частичному извлечению РЗЭ из морской воды, в результате чего на взвеси периферии океанов накапливаются средние РЗЭ и особенно Се. По фаціальным обстановкам оолитовые железные руды формировались в зоне морского мелководья (шельфа), среди отмелей и островов, но на значительном расстоянии от берега. Однако это не исключает связи рудонакопления с привнесом железистых растворов с континента реками. В то же время, образование оолитовых руд связано со вторым, более глубоководным максимумом накопления железа, если сравнивать их с таким процессом в современных морских осадках, который в современных морях наблюдается в зоне нижнего шельфа и глубже, и связан с глинистыми осадками [Страхов, 1993].

*Работа выполнена в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» Томского государственного университета при финансовой поддержке ФЦП ««Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.*

### *Литература:*

- Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов / Ю.А. Балашов. – М.: Наука. – 1976. – 268 с.
- Гринёв О.М. Геолого-геохимические особенности основных типов руд Бакчарского железорудного месторождения / О.М. Гринев, Е.А. Григорьева, Е.А. Булаева, Е.П. Тюменцева // Нефть. Газ. Геология. Экология: современное состояние, проблемы, новейшие разработки, перспективные исследования: Материалы круглых столов. – Томск: Издательство ТПУ. – 2010. – С. 129-149.
- Николаева И.В. Бакчарское месторождение оолитовых железных руд / И.В. Николаева. - Новосибирск: АН СССР. – 1967. – 129 с.
- Страхов Н.М. Осадкообразование в современных водоемах / Н.М. Страхов. – М.: Наука, 1993. – 392 с.
- Тейлор С.Р. Континентальная кора: ее состав и эволюция / С.Р. Тейлор, С.М. Мак-Леннан. – М.: Мир. – 1988. – 384 с.
- Шатров В.А. Микроэлементы в осадочных породах кубойской свиты девона как индикаторы седиментации в обстановках пассивных окраин континентов / В.А. Шатров, Г.В. Войцеховский // Вестник ВГУ, Серия: Геология. – 2008 – № 1. – С.23-28.

## **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КЛИНОФОРМНОГО АЧИМОВСКОГО КОМПЛЕКСА (УРЕНГОЙСКИЙ РАЙОН)**

Афонин И.В.

*ТГУ, Томск, heaven05@list.ru*

В последние годы в Западной Сибири для сохранения и увеличения уровней добычи нефти и газа ведутся попытки вовлечения в эксплуатацию новых геологических объектов с неантиклинальным типом ловушек. Для данного региона одним из таких потенциально перспективных объектов является клиноформный комплекс неокома. С точки зрения стратиграфического положения данные отложения залегают в основании неокома в виде кулисообразных линзовидных тел субмеридионального простирания в стратиграфически скользящем диапазоне от берриаса на восток до нижнего готеррива на западе. Они характеризуются весьма сложным строением и взаимоотношениями, как с вмещающими породами, так и непосредственно внутри комплекса, это связано с условиями их образования. Существует множество моделей, однако среди всего разнообразия можно выделить три основные: дельтовую, мегакосослоистую и катастрофическую.

Анализ дельтовой модели наиболее детально рассмотрен Ю.Н. Карогодиным, С.В. Ершовым и В.С. Сафоновым. Они считают, что «отложения неокомского продуктивного комплекса представляют собой осадки аллювиально-дельтовой равнины, авандельты и продельты, образовавшиеся в результате ритмичного бокового наращивания клиноформ». Авторы мегакосослоистой модели (М.М. Биншток, Ю.В. Бладучан, О.М. Мкртчян, и многие другие) считают, что в берриас-валанжине Западно-Сибирский морской бассейн представлял собой некомпенсированную впадину, в течение длительного времени заполнявшуюся обломочным материалом в процессе ритмично-поступательного движения шельфа к центру бассейна. Клиноформы сформировались благодаря продвижению береговой линии на запад, в результате заполнения бассейна осадками. По мнению Ф.Г. Гурари многими исследователями недооценивается роль климата в истории формирования осадочных толщ, клиноформы могли образоваться благодаря катастрофическим процессам. Лавинообразное поступление обломочного материала

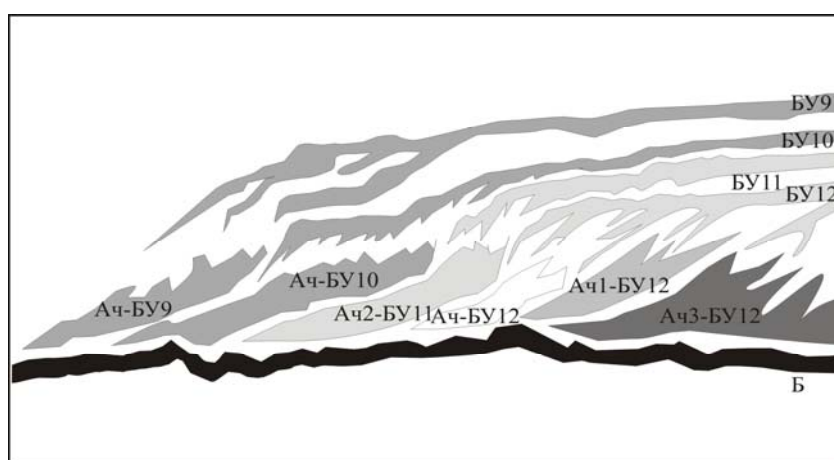
могли вызвать землетрясения, ливни, тайфуны. Такие процессы происходили редко, но они размывали и выносили в море огромное количество осадочного материала [Бородкин, 2010].

В связи со сложностью строения на данный момент остро стоит проблематика расчленения данных образований. Основными методами являются био- и сейсмостратиграфический, однако они не всегда позволяют провести корреляцию толщ из-за отсутствия фауны в отложениях, разобщенной сети разведочных скважин и сложности интерпретации полученных данных. Поэтому для поиска реперных индикаторов были предложены методы литогеохимии.

#### **Объект изучения.**

В качестве объекта изучения выбрана ачимовская толща Уренгойского района, из которой были отобраны аргиллиты и алевролиты, разделяющие пласты песчаников Ач-БУ9, Ач-БУ10, Ач2-БУ11, Ач-БУ12, Ач1-БУ12, Ач3-БУ12 (рис. 1).

Изучаемые отложения стратиграфически соответствуют сортымской свите, которая подстилается баженовской свитой, представленной аномально битуминозными аргиллитами и имеющей следующее строение: в основании залегает подачимовская толща, сложенная конденсированным комплексом аргиллитоподобных тонкослоистых и слабобитуминозных темно-серых глин. Выше по разрезу непосредственно залегает ачимовская толща, представляющая собой линзовидные, местами с интеркластами серые песчаники часто известковистые с прослоями аргиллитоподобных линз. Она перекрывается толщей 3 (надачимовской), состоящей из аргиллитоподобных, алевролитистых, реже тонкоотмученных глин с пластами серых песчаников и алевролитов. Венчает разрез толща 4, представляющая собой пологое кулисообразное переслаивание аргиллитоподобных глин и песчаников [Конторович, 2000].



**Рис. 1.** Схематический разрез ачимовской толщи Уренгойского района.  
Б - баженовская свита; БУ9 - индекс шельфового пласта; Ач-БУ9 - индекс клиноформ

#### **Методы исследования и методология**

Геохимические особенности этих пород изучены на основании 52 определений содержаний петрогенных окислов, методом РФА и микроэлементного состава, с помощью ICP-MS, исследования проводились в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» ТГУ. При литогеохимической типизации этих пород применялись гидролизатный (ГМ), титановый (ТМ), фемический (ФМ), алюмокремниевый (АМ) модули, нормированная щелочность (НКМ), геохимические коэффициенты, характеризующие фациальные обстановки седиментации - La/Y, Fe/Mn; климат -  $\sum Ce / \sum Y$ , 1/TM; обстановки осадкообразования - Sr/Ba, Ce/Ce\*, Eu/Eu\*; серия дискриминационных диаграмм: ФМ-НКМ, позволяющая систематизировать глинистые породы, LREE-MREE-10\*HREE,

характеризующая определенные обстановки осадконакопления, Th-Hf-Co и La-Th-Sc, уточняющие вещественные составы отложений [Маслов, 2005; Шатров, 2008] (табл. 1).

### Результаты изучения

На основании проведенных исследований изученные породы были подразделены на две геохимические группы. К первой относятся аргиллиты и алевролиты пластов Ач2-БУ11 и Ач-БУ12, для которых характерен низкий уровень накопления РЗЭ (102-195 и 178-206 г/т соответственно) при вариациях La/Yb от 10 до 14, повышенные значения Eu/Eu\* (0,53-0,66), низкие показатели Ce/Ce\* (0,90-1,07), с локальными скачками до 1,23-1,24. Данные показатели подчеркивают глубоководный режим формирования этих осадков.

Ко второй группе относятся пласты Ач1-БУ12, Ач3-БУ12, Ач-БУ9 и Ач-БУ10, которые отличаются более высоким уровнем концентрации РЗЭ (154-293 г/т), на фоне возрастания отношений Ce/Ce\* (1,08-1,58), La/Yb (10,1-24,07) и понижения значений Eu/Eu\* (0,43-0,59). При этом вертикальные вариации показателей Fe/Mn, Sr/Ba в разрезах пластов Ач1-БУ12 и Ач3-БУ12 фиксируют возрастание палеосолености бассейна (Sr/Ba 0,44-0,56) и роли хемогенного осадконакопления (Fe/Mn 90-140) на верхних гипсометрических уровнях. Это свидетельствует о прогрессивном режиме седиментогенеза. Для пластов Ач-БУ9 и Ач-БУ10 устанавливается обратная зависимость, где значения Sr/Ba (0,33-0,40) и Fe/Mn (100-130) в верхних горизонтах превышают данные показатели подстилающих толщ (Sr/Ba = 0,25-0,44 и Fe/Mn = 94-139 с аномальным скачком значения до 172 в основании разреза), что подчеркивает регрессивный режим их образования.

**Таблица 1.** Минимальные, максимальные и средние значения геохимических коэффициентов и петрохимических модулей для ачимовских пластов.

Коэффициенты	Пласты					
	Ач-БУ9	Ач-БУ10	Ач2-БУ11	Ач-БУ12	Ач1-БУ12	Ач3-БУ12
Fe/Mn	<u>100,6-130,1</u> 115,4	<u>94,3-172,4</u> 133,4	<u>34,2-87,5</u> 60,9	<u>81,2-136,4</u> 108,8	<u>90,3-112,6</u> 101,5	<u>100,6-140,5</u> 120,6
La/Yb	<u>13,8-17,6</u> 15,6	<u>10,2-17,2</u> 13,7	<u>10,3-14,8</u> 12,5	<u>12,3-14,3</u> 13,3	<u>13,2-24,1</u> 18,6	<u>8,1-17,3</u> 12,1
Ce/Ce*	<u>1,08-1,18</u> 1,13	<u>1,11-1,39</u> 1,25	<u>0,90-1,24</u> 1,07	<u>1,01-1,09</u> 1,05	<u>1,10-1,51</u> 1,30	<u>1,11-1,58</u> 1,35
Eu/Eu*	<u>0,43-0,54</u> 0,49	<u>0,45-0,59</u> 0,52	<u>0,53-0,66</u> 0,59	<u>0,57-0,62</u> 0,59	<u>0,47-0,51</u> 0,49	<u>0,44-0,51</u> 0,47
∑ TR	<u>164,3-293,7</u> 229,0	<u>161,3-271,7</u> 216,5	<u>102,5-195,9</u> 149,2	<u>178,9-206,4</u> 192,6	<u>154,3-262,6</u> 208,4	<u>174,6-228,9</u> 201,8
Sr/Ba	<u>0,33-0,40</u> 0,37	<u>0,25-0,44</u> 0,35	<u>0,43-2,02</u> 1,23	<u>0,38-0,41</u> 0,40	<u>0,27-0,55</u> 0,41	<u>0,31-0,57</u> 0,44
ГМ	<u>0,32-0,57</u> 0,44	<u>0,52-0,64</u> 0,58	<u>0,36-0,48</u> 0,42	<u>0,40-0,56</u> 0,48	<u>0,34-0,56</u> 0,45	<u>0,44-0,54</u> 0,49
ТМ	<u>0,03-0,05</u> 0,04	<u>0,02-0,04</u> 0,03	<u>0,04-0,07</u> 0,06	<u>0,04-0,05</u> 0,05	<u>0,03-0,06</u> 0,04	<u>0,03-0,05</u> 0,05
ЖМ	<u>0,33-0,49</u> 0,41	<u>0,32-0,48</u> 0,40	<u>0,36-0,52</u> 0,44	<u>0,35-0,51</u> 0,43	<u>0,38-0,47</u> 0,43	<u>0,33-0,43</u> 0,38
ФМ	<u>0,14-0,27</u> 0,20	<u>0,20-0,30</u> 0,25	<u>0,15-0,21</u> 0,18	<u>0,19-0,25</u> 0,22	<u>0,14-0,21</u> 0,18	<u>0,18-0,24</u> 0,21
НКМ	<u>0,34-0,61</u> 0,47	<u>0,28-0,46</u> 0,37	<u>0,27-0,38</u> 0,32	<u>0,29-0,41</u> 0,35	<u>0,31-0,42</u> 0,37	<u>0,34-0,47</u> 0,41
АМ	<u>0,20-0,38</u> 0,29	<u>0,37-0,46</u> 0,41	<u>0,24-0,33</u> 0,28	<u>0,29-0,38</u> 0,33	<u>0,24-0,36</u> 0,30	<u>0,30-0,37</u> 0,34
ЩМ	<u>0,53-0,94</u> 0,74	<u>0,18-1,06</u> 0,62	<u>0,55-1,11</u> 0,83	<u>0,46-0,99</u> 0,73	<u>0,73-1,43</u> 1,08	<u>0,57-1,02</u> 0,80

Примечание: числитель-минимальное и максимальное значение; знаменатель-среднее значение.

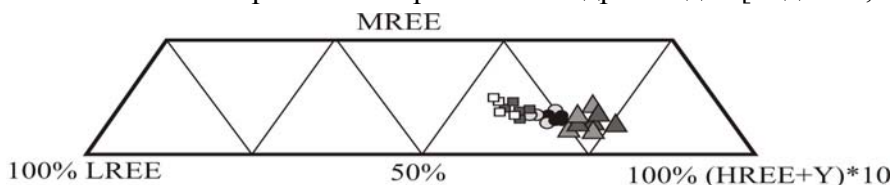
Полученные результаты также подтверждаются диаграммой LREE-MREE-10\*HREE, на которой четко обособляется рой точек, соответствующих пластам Ач2-БУ11

и Ач-БУ12, в области глубоководных образований, а другие толщи образуют регрессивный и трансгрессивный тренды (рис. 2а, б).

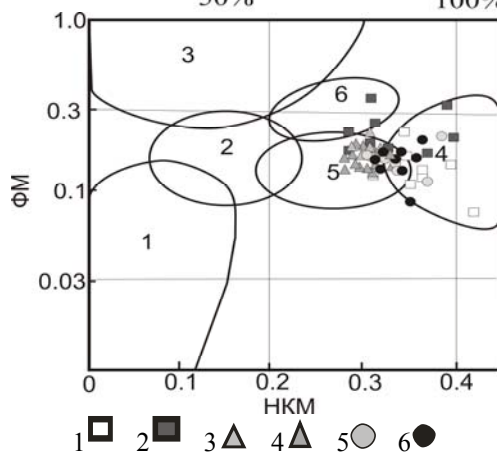
Для восстановления палеоклиматических условий в качестве основного геохимического индикатора было применено отношение  $\sum Ce/\sum Y$ , которое характеризуется следующими значениями:  $< 2,5$  - аридный климат,  $2,5-4,0$  - семиаридный-семигумидный,  $> 4,0$  - гумидный. В связи с этим исследуемые отложения были разделены на две группы: к первой были отнесены пласты Ач-БУ9, Ач-БУ10 и Ач1-БУ12, Ач3-БУ12 со значениями коэффициента  $\sum Ce/\sum Y$  2,67-5,15, что позволяет сделать вывод о преобладающем значении гумидного климата. Ко второй группе были отнесены пласты Ач2-БУ11, Ач-БУ12, характеризующиеся небольшими вариациями отношения в интервале 3,28-4,10, характеризующего семиаридные-семигумидные условия образования. Данная интерпретация согласуется с изменениями величины коэффициента  $1/TM/$  [Маслов, 2005; Юдович, 2000].

Помимо этого была проведена систематика исследуемых проб на основании диаграммы ФМ-НКМ. Результатом интерпретации является группировка пластов по их минеральному составу, которая также находит свое отражение в термограммах. Ач-БУ10 соответствует гидрослюдистой разновидности, Ач-БУ9, Ач1-БУ12 и Ач3-БУ12 – «двухкомпонентная смесь хлорит-гидрослюда», Ач2-БУ11 и Ач-БУ12 – «трехкомпонентной смеси хлорит-монтмориллонит-гидрослюда» [Юдович, 2000].

А



Б



**Рис. 2.** А - Распределение REE для ачимовской толщи. Б - Модульная диаграмма для систематики глинистых пород.

1 - Ач-БУ9; 2 - Ач-БУ10; 3 - Ач2-БУ11; 4 - Ач-БУ12; 5 - Ач1-БУ12; 6 - Ач3-БУ12. Б - 1- преобладание каолиновой составляющей; 2- преобладание монтмориллонита; 3 - доминирование в составе хлорита с примесью железистых гидрослюдов; 4 - «стандартная двухкомпонентная смесь хлорит+гидрослюда»; 5 - «стандартная трехкомпонентная смесь хлорит+монтмориллонит+гидрослюда»; 6 - преобладание гидрослюдистой составляющей с значительной примесью дисперсных частиц ПШ.

### Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволяют определить полигенный режим развития клиноформных комплексов ачимовской толщи, для которого устанавливается последовательная смена северо-западной трансгрессии (Ач1-БУ12, Ач3-БУ12), глубоководной седиментации (Ач2-БУ11 и Ач-БУ12) и последующей юго-восточной регрессии морского бассейна (Ач-БУ9, Ач-БУ10).

Выявленные палеоклиматические особенности исследуемых толщ, по всей вероятности объясняются опусканием бассейна и, следовательно, не изменениями самого

климата, а изменениями температурного режима седиментации за счет увеличения глубины бассейна, который фиксируется геохимическими индикаторами.

Данные фациальные реконструкции можно использовать при расчленении разреза толщи, по крайней мере, на серии пластов.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Кадры».*

#### *Литература:*

Бородкин В.Н. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности ачимовской толщи севера Западной Сибири. – Н.: СО РАН. – 2010. – 137 с.

Балашов Ю.В. Геохимия редкоземельных элементов. – М.: Наука. 1981. – 278 с.

Конторович А.Э. Геология и полезные ископаемые России. Западная Сибирь. – СПб.: ВСЕГЕИ, 2000. – Т. 2. – С. 477.

Маслов А. В. Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных. Учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ. – 2005. – 289 с.

Шатров В.А., Войцеховский Г. В. Микроэлементы в осадочных породах кубойской свиты девона как индикаторы седиментации в обстановках пассивных окраин// Вестник ВГУ. Геология. – 2008. – №1. – С. 20-28.

Юдович Я. Э., Кетрис М.П. Основы литогеохимии. – СПб.: Наука. – 2000. – 479 с.

## **ПЕТРО- И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЩЕЛОЧНЫХ УЛЬТРАМАФИТОВ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ИЛЬМЕНСКИХ ГОР (ЮЖНЫЙ УРАЛ)**

Банева Н.Н.

*ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, [baneva@igg.uran.ru](mailto:baneva@igg.uran.ru)*

Представления о том, что формирование щелочно-карбонатитовых комплексов складчатых областей, в отличие от платформенных, не связано с мантийным ультрамафитовым магматизмом получили широкое распространение. Эталоном такого типа комплексов принято считать миаскит-карбонатитовый комплекс щелочной провинции Ильменских-Вишневых гор (Южный Урал).

Трактовка Ильмено-Вишневогорской зоны как глубинного фрагмента регионального постколлизийного сдвига [Русин и др., 2006] и рассмотрение реологических аспектов его формирования позволили высказать предположение, что щелочно-карбонатитовая ассоциация является производной глубинного мантийного магматизма, обусловленного континентально-рифтовыми (плюмовыми) процессами. Это заключение потребовало включения в рассмотрение мафит-ультрамафитовых пород, представленных многочисленными изолированными телами (блоками, будинами) различных размеров, широко распространенными как в осевой зоне сдвига, так и в обрамляющих ее кварцито-сланцевых толщах.

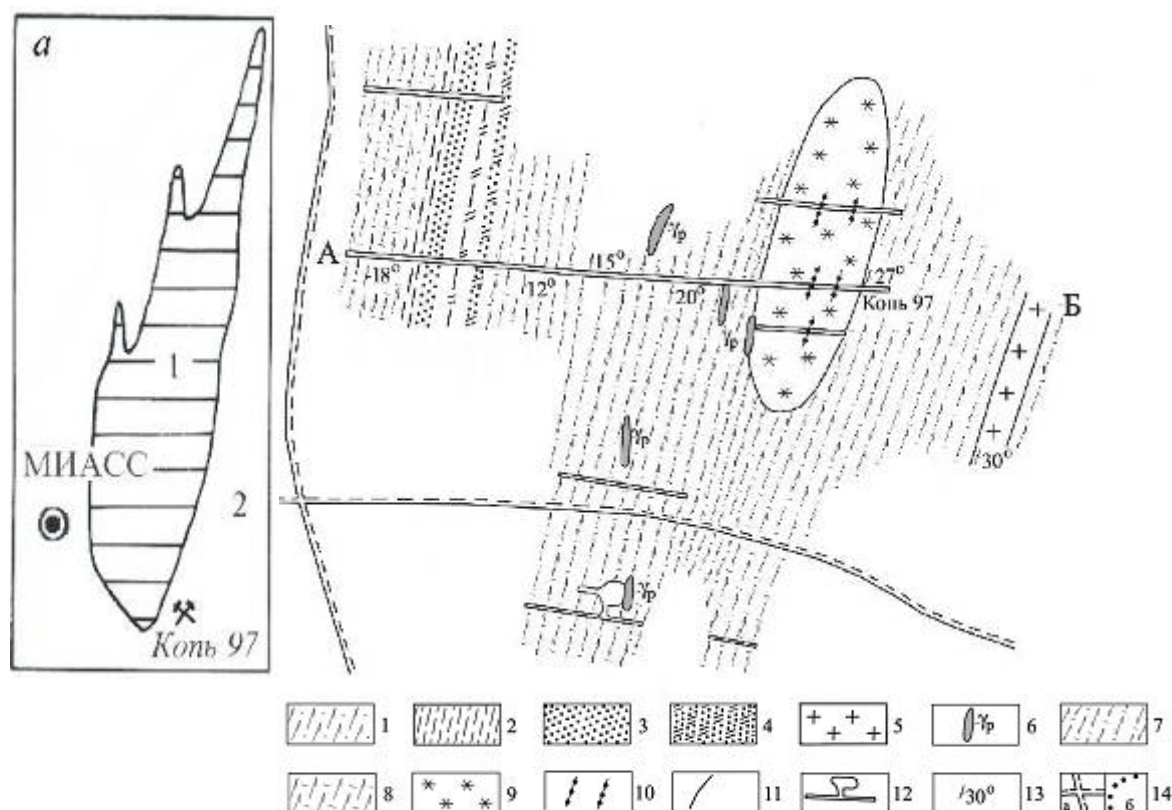
В Ильменах мафит-ультрамафитовая ассоциация была выделена сравнительно недавно. Одним из представителей мафит-ультрамафитовой ассоциации является блок ультрамафитов 97 копи, изучению состава и строения которого и посвящена данная работа.

Район копи № 97 находится в юго-восточном обрамлении Ильменогорского

комплекса, в 5 км юго-восточнее г. Миасс (рис. 1).

Копь № 97 была заложена на бурый сфен горным инженером И.И. Редикорцевым в 1836 г. В середине XX в., в связи с развернувшимися поисково-разведочными работами на редкие металлы, копь стала частью длинной широтной канавы, вскрывающей контакт щелочных ультрамафитов с фенистыми blastsмилонитами. Среди рихтерит-оливиновых пород обнаружены карбонатитовые жилы с акцессорной редкоземельной минерализацией.

Детальные минералогические исследования [Поляков, Недосекова, 1990; Попов, Попова, 2003 и др.] позволили установить присутствие в породах таких минералов концентраторов редких земель как монацит-(Ce), поляковит-(Ce), эшинит-(Ce), фергусонит-(Ce), давидит, торит, бастнезит и некоторых других. В ультрамафитах и карбонатитах, кроме того, были обнаружены фторрихтерит, клиногумит, тетраферрифлогопит, хромит и ильменит.



**Рис. 1.** Геологическая схема юго-восточного обрамления Ильменогорского миасситового массива: а – местоположение копи № 97 (1- Ильменогорский миасситовый массив, 2 – метаморфические породы); б – схема строения района копи № 97.

Обозначения на рис. 1, б: 1 – амфиболиты с гранатом, 2 – гранитогнейсы биотитовые, 3 – кварциты, 4 – графитистые кварциты, 5 – граниты, 6 – гранитные пегматиты, 7 – фениты пироксеновые, 8 – фениты амфиболовые, 9 – щелочные ультрамафиты, 10 – карбонатит-пегматиты, 11 – геологические границы, 12 – горные выработки, 13 – элементы залегания геологических тел, 14 – дороги (а) и граница болота (б). Составил В.А. Попов.

Ультрамафиты копи № 97 представляют собой темные среднезернистые породы с многочисленными скоплениями рихтерита зеленого цвета. Текстура пород массивная. Состоят они из оливина, рихтерита, тетраферрифлогопита, титанклиногумита и рудного минерала. Главными породообразующими минералами являются оливин и рихтерит, количество их до 80 %. Также в породе наблюдаются пластинки слюды – тетраферрифлогопита. В шлифе бледно-желтые, почти бесцветные, с характерной для

него обратной схемой адсорбции. Микроструктура пород лепидогранобластовая, микротекстура массивная. Химические составы амфибола и слюды приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Химический состав (мас. %) и кристаллохимические коэффициенты (ф.е.) амфиболов и слюд.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>SiO<sub>2</sub></b>	57,31	57,36	57,45	57,49	57,35	43,39	43,19	43,29	43,38
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,04	0,07	0,05	0,07	0,07	0,17	0,16	0,17	0,16
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,85	0,81	0,81	0,86	0,72	10,82	10,60	10,79	10,97
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,33	0,29	0,34	0,31	0,23	0,13	0,10	0,15	0,14
<b>FeO</b>	2,26	2,21	2,02	2,13	2,03	2,82	2,86	2,62	2,77
<b>MnO</b>	0,29	0,31	0,29	0,29	0,31	0,05	0,03	0,01	0,05
<b>MgO</b>	22,98	23,07	22,97	22,76	23,11	26,70	26,94	26,90	26,99
<b>CaO</b>	9,20	9,18	9,71	9,43	9,76	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3,52	3,41	3,34	3,43	3,34	0,41	0,46	0,45	0,43
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,65	0,66	0,65	0,68	0,65	9,53	9,71	9,66	9,68
<b>F</b>	0,69	0,58	0,73	0,65	0,78	1,96	1,67	1,85	1,78
<b>сумма</b>	<b>98,12</b>	<b>97,95</b>	<b>98,36</b>	<b>98,10</b>	<b>98,35</b>	<b>95,98</b>	<b>95,72</b>	<b>95,89</b>	<b>96,35</b>
<b>Fe/(Fe+Mg)</b>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05
<b>Si</b>	7,91	7,92	7,91	7,93	7,90	3,08	3,07	3,07	3,06
<b>Ti</b>	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Al</b>	0,14	0,13	0,13	0,14	0,12	0,91	0,89	0,90	0,91
<b>Cr</b>	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0,26	0,26	0,23	0,25	0,23	0,17	0,17	0,16	0,16
<i>Продолжение табл. 1</i>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Mn</b>	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Mg</b>	4,73	4,75	4,71	4,68	4,75	2,82	2,86	2,85	2,84
<b>Ca</b>	1,36	1,36	1,43	1,39	1,44	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Na</b>	0,94	0,91	0,89	0,92	0,89	0,06	0,06	0,06	0,06
<b>K</b>	0,11	0,12	0,11	0,12	0,11	0,86	0,88	0,87	0,87
<b>F</b>	0,30	0,25	0,32	0,28	0,34	0,44	0,38	0,42	0,40

Примечание: 1-5 – амфибол, 6-9 – слюда. Состав минералов определялся методом электронно-зондового анализа на микроанализаторе Cameca SX 100 в ИГГ УрО РАН лаборатории ФХМИ, аналитик В.В. Хиллер.

В соответствии с современной классификацией амфибол по химическому составу соответствует рихтериту [Leake et al, 1997], а слюда флогопиту [Rieder et al, 1998].

Химический состав оливин-рихтеритовых пород варьирует в следующих пределах SiO<sub>2</sub> – 37,83-43,64 %, MgO – 39,56-43,29 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,41-1,49 %, CaO – 2,17-2,45, TiO<sub>2</sub> – 0,021-0,039 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,28-2,05 %, FeO – 6,82-7,26 %, Na<sub>2</sub>O – 0,1-0,6 %, K<sub>2</sub>O – 1,04-1,06 %.

Выполненные нормативные пересчеты показали, что ультрамафиты содержат оливин, нефелин, лейцит и ларнит и относятся к щелочному ряду. По результатам геохимического исследования суммарное содержание РЗЭ в оливин-рихтеритовых породах достигает 386,62 г/т (рис. 2). Породы характеризуются повышенными содержаниями Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, Th.

Геохимической особенностью пород являются очень высокие содержания редких и редкоземельных элементов, часто превышающие их концентрации в нефелиновых сиенитах, спектры распределения однотипные и характеризуются обогащением легкими лантаноидами (La/Sm = от 13,35 до 26,68; Ce/Yb = от 36,67 до 67,67). Пределы колебаний индикаторного отношения Sm/Nd составляют 0,1191-0,1390.



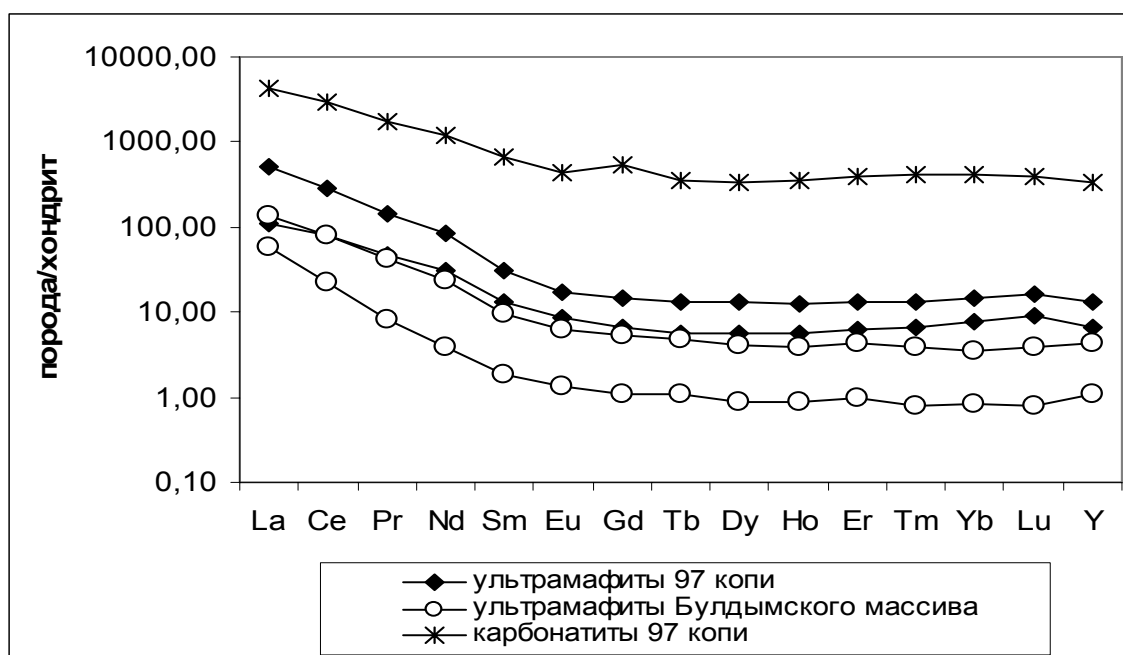


Рис. 2. Диаграмма распределения редких земель.

Полученные нами петро-геохимические результаты показывают сходство района копи № 97 с ультрамафит-карбонатитовым Булдымским массивом, расположенным в северо-западном обрамлении Вишневогорского массива.

Булдымский ультрамафит-карбонатитовый массив на сегодняшний день изучен достаточно хорошо. Гипербазиты сложены оливиновыми, энстатит-оливиновыми породами и вторичными лизардитовыми серпентинитами. Карбонатиты содержат тетраферрифлогопит, рихтерит и акцессорные пироксид, циркон, магнетит, ильменит, пирротин, пирит. Доломитовые карбонатиты содержат редкоземельную минерализацию – монацит, эшинит, редкоземельный пироксид, ортит, флогопит, апатит, магнетит, ильменит, циркон.

И.Л. Недосековой были получены первые Sm-Nd изохронные данные, свидетельствующие о вендском возрасте (около 600 млн. лет) не только рихтерит-оливиновых ультрамафитов, но и кальцит-доломитовых карбонатитов Булдымского массива [Недосекова, Белоусова, 2009]

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

- 1) Ультрамафиты копи № 97 обладают геохимической спецификой, связанной с принадлежностью их к обогащенной мантии.
- 2) Карбонатит-ультрамафитовый блок юго-восточного обрамления Ильменогорского массива принадлежит к щелочно-ультраосновной ассоциации.
- 3) Щелочные породы являются производными глубинного мантийного магматизма, обусловленного континентально-рифтовыми (плюмовыми) процессами.

*Исследования выполнены при целевой финансовой поддержке УрО РАН конкурса молодёжных научных проектов 2010 г.*

#### Литература:

Недосекова И.Л., Белоусова Е. Геохронология и изотопная геохимия Ильмено-Вишневогорского комплекса в свете новых Sm-Nd, Rb-Sr, U-Pb, Lu-Hf изотопных данных (Урал) // Петрогенезис и рудообразование (XIV Чтения памяти А.Н. Заварицкого). Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН. – 2009. – С. 274-277.

Поляков В.О., Недосекова И.Л. Минералогия апогипербазитовых фенитов и карбонатитов южной части Ильменских гор // Минералы месторождений и зон техногенеза рудных районов Урала. Свердловск: УрО АН СССР. – 1990. – С. 6-17.

Попов В.А., Попова В.И. Редкоземельная минерализация района копи № 97 Ильменских гор // Методические указания к проведению учебной минералогической практики. Издательство ЮУрГУ. – 2003.

Русин А.И., Краснобаев А.А., Русин И.А., Вализер П.М., Медведева Е.В. Щелочно-ультраосновная ассоциация Ильменских-Вишневых гор // Геохимия, петрология, минералогия и генезис щелочных пород: материалы всероссийского совещания. Научное издание. Миасс: ИМин УрО РАН. – 2006. – С. 222-227.

Leake B.E., Woolley A.R., Arps C.f.S. et al. Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association, commission on new minerals and minerals names // The Canadian Mineralogist. – 1997. – V. 35. – P. 219-246.

Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y. et al. Nomenclature of the micas // The Canadian Mineralogist. – 1998. – V. 36. – P. x-xx.

## ГЕОХИМИЯ АРХЕЙСКИХ ТОНАЛИТОВЫХ ГНЕЙСОВ БАЙДАРИКСКОГО БЛОКА (ЦЕНТРАЛЬНАЯ МОНГОЛИЯ)

Беляев В.А.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, belyaev\_vasya@mail.ru*

Центрально-Азиатский складчатый пояс содержит несколько микроконтинентов с раннедокембрийским основанием. Древнейший из них – Байдарикский микроконтинент [Левашова и др., 2011], или Байдарикский блок Дзабханского микроконтинента [Козаков и др., 2007]. Кристаллическое основание Байдарикского блока включает верхнеархейский байдарагинский и нижнепротерозойский бумбугерский комплексы.

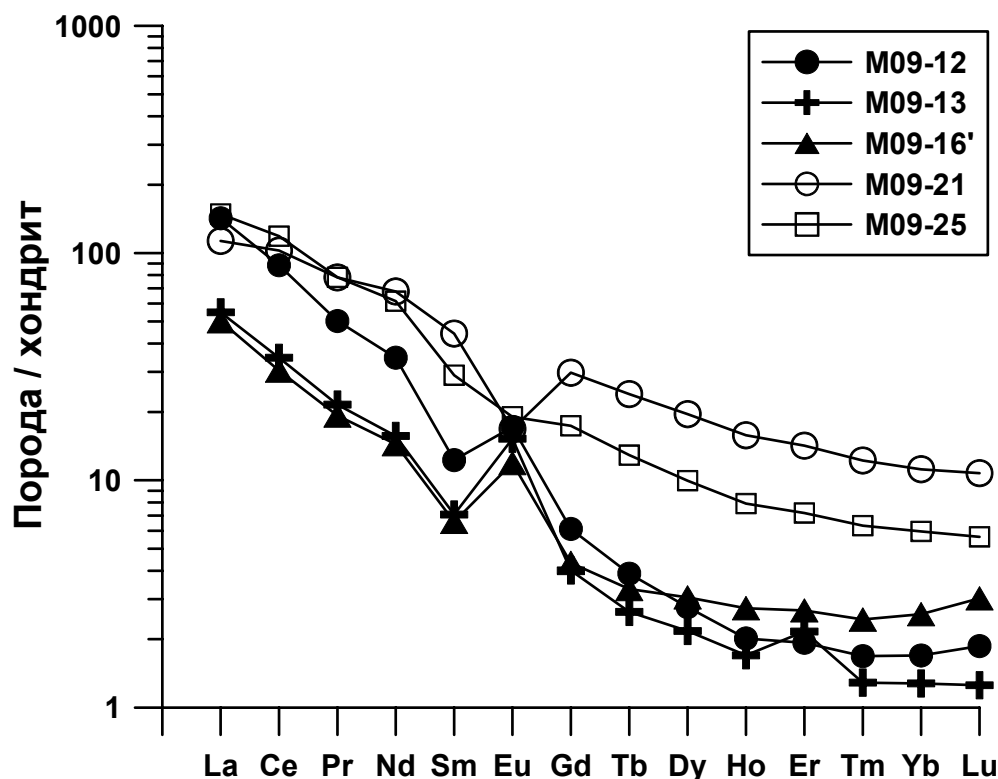
Байдарагинский комплекс сложен плагиогнейсами («серыми» гнейсами) с подчиненным количеством будин метабазитов. Датирование цирконов из тоналитовых гнейсов методом SHRIMP II [Козаков и др., 2007] указывает на внедрение протолитов тоналитовых гнейсов 2.65 Ga и последующий высокотемпературный и амфиболитовый метаморфизм 2.65-2.5 и ~ 1.8 Ga, соответственно. В ядрах цирконов из будины метабазитов зафиксировано более древнее значение возраста ~ 2.8 Ga [Козаков и др., 2007]. Байдарагинский комплекс сечется жилами и штоками посткинematических калиевых гранитов с возрастом  $1825 \pm 5$  Ma [Козаков и др., 2007] и средне-позднепротерозойскими долеритовыми дайками.

Магматическое происхождение метабазитов и плагиогнейсов байдарагинского комплекса не вызывает сомнения: на петрохимических диаграммах  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3^* - \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$  они соответствуют магматическим породам [Беляев и др., 2011].

«Серые» гнейсы байдарагинского комплекса характеризуются средне- и крупнозернистыми гранобластовыми структурами. Минеральная ассоциация: олигоклаз + кварц + биотит ± роговая обманка ± циркон ± апатит ± рудный минерал.

На тройной диаграмме в координатах Ab-An-Or (нормативные содержания) точки плагиогнейсов находятся в поле тоналитов. Тоналитовые гнейсы обладают интервалом содержаний  $\text{SiO}_2$  60-72 вес. %. Они характеризуются высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15-17.5 вес. %. В составе щелочей преобладает  $\text{Na}_2\text{O}$ : отношение  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 0.2-0.4$ . Все эти особенности типичны для архейских «серых» гнейсов – пород тоналит-трондьемит-гранодиоритовой (ТТГ) ассоциации [Martin, 1994].

Изученные тоналитовые гнейсы характеризуются дифференцированными спектрами редких земель (рис. 1). По распределению REE среди них выделяется две группы: (1) сильно обедненные HREE (Yb = 0.2-0.4 ppm) с положительной Eu-аномалией, и (2) умеренно обедненные HREE (Yb = 1-1.9 ppm) с отрицательной Eu-аномалией или ее отсутствием.



**Рис. 1.** Распределение REE в тоналитовых гнейсах байдарагинского комплекса. Нормировано к хондриту [Sun, McDonough, 1989].

На мультиэлементной диаграмме (не показано) тоналитовые гнейсы первой группы показывают обогащение Sr, а гнейсы второй группы слабо обеднены Sr. Большинство проб имеют отношение  $Th/La_{PM} < 1$ , лишь одна проба второй группы обогащена Th относительно La.

Геохимия ТТГ контролируется главным образом глубиной частичного плавления метабазитового источника и минералогией рестита. Недавно геохимия архейских ТТГ была суммирована в работе [Moyen, 2011]. Среди них выделено три группы, выплавлявшихся при высоком, среднем и низком давлении. При давлении  $> 20$  кбар рестит имеет эклогитовый состав (гранат + клинопироксен + рутил). Гранат концентрирует HREE и Y, а рутил – Nb и Ta, следовательно ТТГ-магмы высокого давления обедняются этими элементами. Группа ТТГ низкого давления ( $< 10$  кбар) имеет безгранатовый амфиболитовый рестит (роговая обманка + плагиоклаз). Реститовый плагиоклаз концентрирует Sr, ТТГ-магмы низкого давления обеднены Sr. ТТГ среднего давления (10-20 кбар) выплавлялись из гранатового амфиболита (гранат + пироксен + роговая обманка + плагиоклаз) и имеют промежуточный состав. Следовательно, для выявления условий формирования ТТГ наиболее информативны концентрации и отношения Sr, Y, Yb, La, Nb, Ta и некоторых других элементов [Moyen, 2011].

На диаграммах, разделяющих ТТГ высокого, среднего и низкого давления, точки тоналитовых гнейсов байдарагинского комплекса находятся преимущественно в поле ТТГ среднего давления (группа тоналитовых гнейсов, сильно обедненных HREE) и ТТГ

низкого давления (тоналитовые гнейсы, умеренно обедненные HREE) (рис. 2). Близкое Nb/Ta отношение (12-20) в породах двух групп предполагает их образование из сходного по составу источника. Исходя из приведенных диаграмм, можно сделать вывод, что родоначальные тоналитовые магмы с очень низкими концентрациями HREE выплавлялись при давлении 10-20 кбар, а тоналитовые магмы с умеренным обеднением HREE выплавлялись при давлении < 10 кбар.

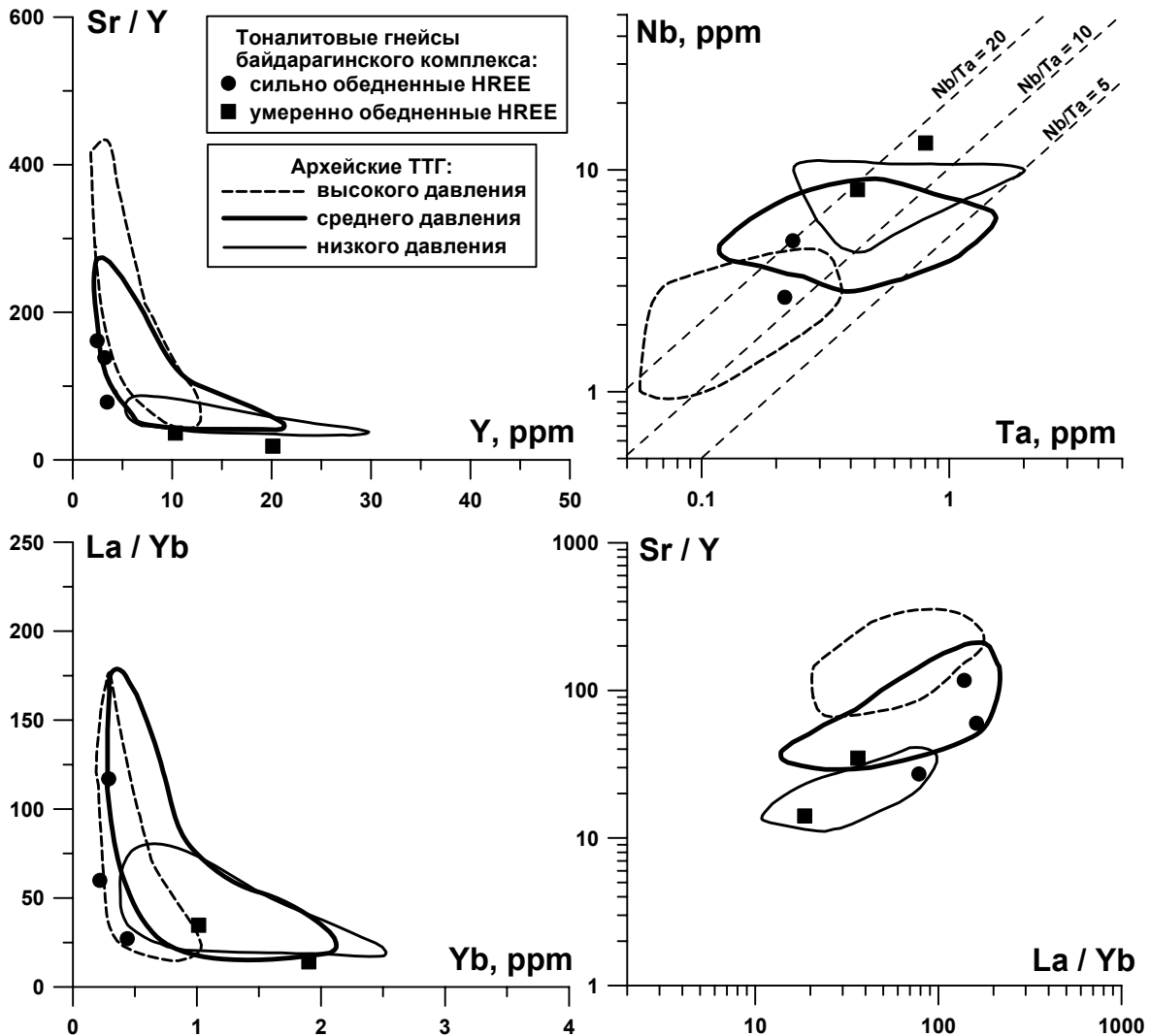
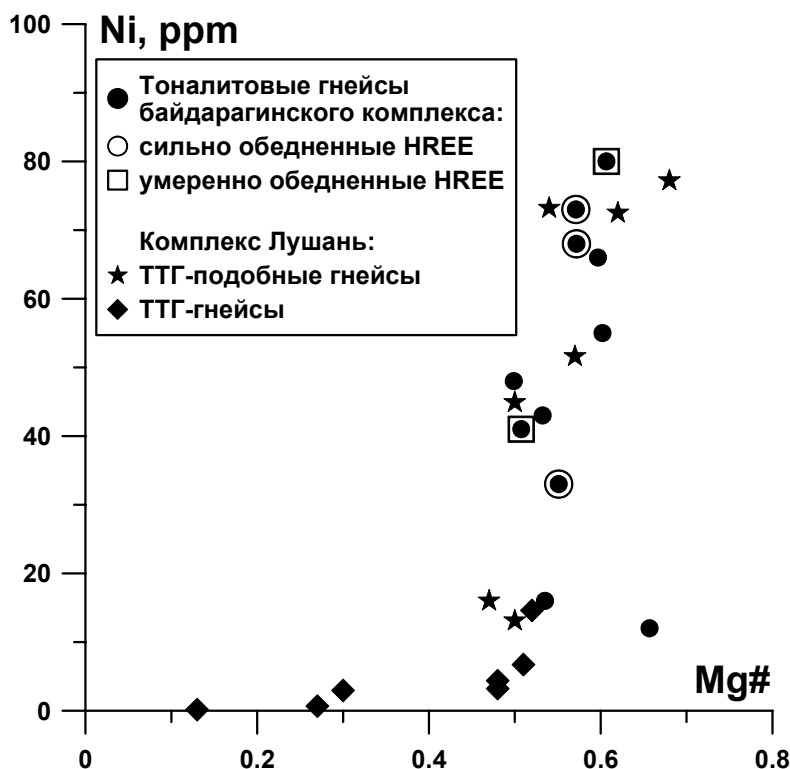


Рис. 2. Дискриминантные диаграммы с полями архейских ТТГ высокого, среднего и низкого давления [Моуеп, 2011] для тоналитовых гнейсов байдарагинского комплекса.

В тоналитовых гнейсах также наблюдаются высокие концентрации Ni (до 80 ppm) и высокая магнезиальность ( $Mg\# = Mg/(Mg+Fe)$ ; 0.5-0.6), а между ними наблюдается положительная корреляция ( $r = 0.65$ ) (рис. 3). Высокие концентрации Ni и высокая  $Mg\#$  присущи тоналитовым гнейсам обеих групп и не связаны с обеднением HREE.

Увеличение Ni и  $Mg\#$  в архейских ТТГ считается признаком взаимодействия магм, образовавшихся при частичном плавлении субдуцирующей океанической коры, с мантийным клином в зоне субдукции. На рис. 3 для сравнения показаны составы ТТГ-подобных гнейсов комплекса Лушань (Северо-Китайский кратон). Они обладают теми же свойствами, что и тоналитовые гнейсы байдарагинского комплекса: обогащение Ni, высокая  $Mg\#$  и положительная корреляция этих параметров. Это является следствием взаимодействия тоналитовых магм с перидотитами или магмами мантийного клина

[Huang et al., 2010]. В то же время, ТТГ-гнейсы комплекса Лушань обладают низким Ni, низкой Mg# и не испытали взаимодействия с мантийным клином [Huang et al., 2010].



**Рис. 3.** Диаграмма Ni – Mg# для тоналитовых гнейсов байдарагинского комплекса. Для сравнения показаны точки ТТГ-подобных гнейсов и ТТГ-гнейсов комплекса Лушань, Северо-Китайский кратон [Huang et al., 2010].

Из приведенных данных следует, что в составе байдарагинского комплекса присутствует две генерации тоналитов, выплавлявшихся при различном давлении (10-20 и < 10 кбар). Возрастные взаимоотношения двух групп тоналитов пока неясны, и автор надеется, что SHRIMP II датирование цирконов позволит разрешить этот вопрос. Высокие значения Ni и Mg# в изученных породах свидетельствуют об их формировании в зоне субдукции за счет частичного плавления субдуцирующей океанической коры и взаимодействии расплавов с мантийным клином.

*Исследование выполнено при поддержке ГК 02.740.11.0324.*

#### *Литература:*

Беляев В.А., Горнова М.А., Медведев А.Я., Пахомова Н.Н. Геохимические особенности включений метабазитов в «серых» гнейсах Байдарикского блока (Центральная Монголия) // Геология и геофизика, 2011 (в печати).

Козаков И.К., Сальникова Е.Б., Вонг Т., и др. Кристаллические комплексы нижнего докембрия Дзабханского микроконтинента Центральной Азии: Возраст, источники, тектоническая позиция // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2007. – Т. 15, № 2. – С. 3-24.

Левашова Н.М., Гибшер А.С., Меерт Дж.Дж. Докембрийские микроконтиненты Центрально-Азиатского складчатого пояса: новые палеомагнитные и геохронологические данные // Геотектоника. – 2011. – № 1. – С. 58-79.

Huang X.-L., Niu Y., Xu Y.-G., Yang Q.-J., Zhong J.-W. Geochemistry of TTG and TTG-like gneisses from Lushan-Taihua complex in the southern North China Craton: implications for late Archean crustal accretion // Precambrian Research. – 2010. V. 182. – P. 43-56.

Martin H. The Archean grey gneisses and the genesis of continental crust / Archean Crustal Evolution. Ed.

K.C. Condie. Elsevier. – 1994. – P. 205-259.

Moyen J.-F. The composite Archaean grey gneisses: Petrological significance, and evidence for a non-unique tectonic setting for Archaean crustal growth // *Lithos*. – 2011. – V. 123. – P. 21-36.

Sun S. S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes / *Magmatism in the Ocean Basins*. Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. Geological Society, London, Special Publications. – 1989. – V. 42. – P. 313-345.

## ИНДИКАТОРНЫЕ ПРИЗНАКИ ОКСИДНО-РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД КАК КРИТЕРИЙ РУДОНОСНОСТИ И ФОРМАЦИОННОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ

Бенедюк Ю.П.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, benedyuk@igc.irk.ru*

Исследователи всего мира изучают акцессорные шпинелиды и ильмениты для решения вопросов петрологии и формационного анализа. Определённую ясность в решении этих вопросов могут внести такие индикаторные признаки этих минералов как форма и габитус кристаллов, химический состав, особенности внутреннего строения, наличие включений, степень изменения зёрен в процессе метаморфизма.

**Минералы шпинелевой группы** кристаллизуются в кубической сингонии и представляют собой сложные оксиды с общей формулой  $AB_2O_4$ , где А –  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ; В –  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ . В зависимости от преобладающего катиона В различают алюмошпинели, ферришпинели, хромшпинели, титано- и ванадиошпинели. Ввиду очень широко проявленного изоморфизма наряду с крайними членами известны промежуточные, встречающиеся довольно часто [Минералы, 1967]. Ниже приведена классификация и номенклатура главных рядов основных групп шпинелей по [Болдырев, 1935].

Структуру шпинелидов можно выразить в виде кубической упаковки ионов кислорода, в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которых размещены двухвалентные и трёхвалентные катионы. Таким образом, структура минералов группы шпинели построена из тетраэдров и октаэдров, где каждый анион кислорода принадлежит одному тетраэдру и трём октаэдрам [Минералы, 1967].

Наиболее распространённая *форма выделения* шпинелидов – октаэдрические кристаллы, реже ромбододекаэдры, двойники по (111) и агрегаты неправильной формы. Известно, что ранняя генерация хромита представлена октаэдрическими кристаллами, а поздняя образует неправильные шпироподобные скопления [Ляхович, 1979]. Таким образом, можно судить об относительном возрасте минералов по степени проявления кристаллографических очертаний. Однако, в пределах одной пробы могут встречаться выделения разной формы и размеров, что указывает на полистадийность процесса минералообразования. Обнаружение и отслеживание необычных форм выделения минералов можно использовать для целей корреляции.

*Химический состав* – наиболее широко применяемый при изучении шпинелидов индикаторный признак. Исследования состава этих минералов находят отражение в работах многих учёных.

Минералы группы шпинели, обладающие более сложным составом и большей термодинамической устойчивостью по сравнению с сосуществующими силикатами,

характеризуются и более широким спектром вариаций химического состава, контролируемым, в первую очередь, особенностями химического состава среды минералообразования, температурой, давлением, фугитивностью кислорода и т.д. [Плаксенко, 1989].

**Таблица 1.** Классификация и номенклатура главных рядов основных групп шпинелей по А.К. Болдыреву, 1935 г

	Al-шпинели	Fe-шпинели	Cr-шпинели	Ti- и V-шпинели	
Mg	Шпинель $MgAl_2O_4$	Магнезиоферрит $MgFe_2O_4$	–	–	
Mg, Fe	Плеонаст $(Mg, Fe)Al_2O_4$	–	Магнохромит $(Mg, Fe)Cr_2O_4$		
Fe	Герцинит $FeAl_2O_4$	Магнетит $FeFe_2O_4$	Хромит $FeCr_2O_4$	Ульвешпинель $Fe_2TiO_4$	Кульсонит $FeV_2O_4$
Mn	Галаксит $(Mn, Fe)Al_2O_4$	Якобсит $MnFe_2O_4$	–	–	
Zn	Ганит $ZnAl_2O_4$	Франклинит $(Zn, Fe)Fe_2O_4$			
	–	Треворит $NiFe_2O_4$	Хромпикотит $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$		
		–	Алюмохромит $Fe(Cr, Al)_2O_4$		

Существуют определённые различия шпинелидов в зависимости от их генезиса. Так, хромиты из габбро по сравнению с хромитами из перидотитов характеризуются повышенным содержанием  $Al_2O_3$ . Установлено также, что хромиты с высоким содержанием магниевой составляющей характерны для глубоко эродированных, а с малым – для слабо эродированных массивов дунитов [Ляхович, 1979].

Содержание титана в хромшпинелидах можно использовать в качестве индикатора потенциальной рудоносности интрузий. Так, особенностью реститовых гипербазитов является низкая концентрация титана в хромшпинелиде [Плаксенко, 1989], что позволяет разграничивать дифференцированные и реститовые массивы.

*Внутреннее строение* представляет особый интерес при изучении минералов шпинелевой группы. Типичными особенностями внутреннего строения этих минералов являются: зональность и наличие структур распада твёрдых растворов. Зональность в шпинелидах может быть вызвана одним или несколькими из следующих процессов: 1) собственно кристаллизация; 2) реститообразование (выплавление), сопровождающееся обогащением хромшпинелидов хромом и железом; 3) метаморфизм с увеличением содержания железа и потерей хрома в шпинелидах. Наличие структур распада твёрдых растворов является следствием субсолидусных реакций. Минералы, образовавшие эти структуры, входили в состав шпинелидов в момент их кристаллизации.

Присутствуя в качестве включений в породообразующих минералах, акцессорные шпинелиды сами могут содержать *включения* различной природы. Изучение расплавных включений в хромшпинелидах может дать информацию о физико-химических параметрах магматических процессов, сформировавших тот или иной массив [Симонов и др., 2010]. Наличие большого количества газовой-жидких включений в акцессорных минералах служит указанием на позднее время их выделения из среды, обогащённой летучими [Ляхович, 1979].

По количеству *изменённых* зёрен можно судить об интенсивности процессов, которые привели к их образованию.

**Ильменит** – широко распространённый акцессорный минерал пород различного состава, включая основные и ультраосновные разности. В процессе метаморфизма, которому подвержено большинство древних габброидов и ультрабазитов, ильменит часто остаётся единственным реликтовым минералом, в связи, с чем изучение его геохимических особенностей даёт важную информацию для формационного анализа и геохимической типизации горных пород [Мехоношин и др. 1983].

Состав ильменита очень сложен и непостоянен, что объясняется широким температурным интервалом его кристаллизации [Вахрушев, 1988]. По своему идеальному составу ильменит представляет титанат двухвалентного железа  $Fe^{2+}Ti^{4+}O_3$ , однако в реальных природных образцах наблюдается некоторое замещение титана железом, так что в анализе минерала может присутствовать до 30 %  $Fe_2O_3$  [Hatch et. al., 1972]. В качестве изоморфных примесей могут присутствовать: Mg, нередко в значительных количествах (пикроильменит); иногда Mn (до нескольких процентов). Существуют непрерывный изоморфный ряд  $FeTiO_3 - MgTiO_3$  и, вероятно, ряд  $FeTiO_3 - MnTiO_3$  [Бетехтин, 1951]. Значительные замещения двухвалентного железа магнием и марганцем приводят к конечным членам: гейкилиту ( $MgTiO_3$ ) или пиррофаниту ( $MnTiO_3$ ) [Deer et al. 1962].

Состав и структура ильменита допускают разнообразные изоморфные замещения: как изовалентные ( $Fe^{2+}-Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ;  $Ti^{4+}-Sn^{4+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ), так и гетеровалентные ( $2Ti^{4+}-Fe^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ). Содержание этих элементов в минерале непостоянно и во многом определяется временем его выделения, составом и генезисом включающей породы [Ляхович, 1979].

Кристаллическая структура ильменита характеризуется чередующимися группами  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$  по углам двух ромбоэдров, слагающих элементарную ячейку. Такая замена разнородными ионами ведет к снижению симметрии кристаллической решетки по сравнению с таковой у корунда [Бетехтин, 1951].

Облик кристаллов ильменита толстотаблитчатый, ромбоэдрический, иногда пластинчатый. Наиболее часто наблюдаются следующие формы: пинакоид {0001}, ромбоэдры {1011}, {0221}, {2243} и др. В породе обычно встречается в виде вкрапленных зёрен неправильной формы, редко в сплошных зернистых массах. Под микроскопом ильменит в виде пластинчатых выделений устанавливается в некоторых разностях гематита в качестве продукта распада твердых растворов, изредка он наблюдается в некоторых титанистых разностях авгитов и других минералов, также в качестве продукта распада твердых растворов [Бетехтин, 1951]. Присутствие каплевидных включений ильменита в силикатных минералах – показатель окисдно-рудной ликвации в магматическом расплаве до кристаллизации породообразующих минералов [Вахрушев, 1988].

Состав ильменита для различных типов пород изучены и описаны А.С. Мехоношиным, А.Д. Глазуновой, Л.П. Фроловой и В.И. Клопотовым [Мехоношин и др. 1983]. Согласно авторам, наиболее характерными элементами-индикаторами условий образования являются Mg, Mn, Cr, Ni, Nb и Zr. Причём Mg, Cr и Ni концентрируются в ильмените ультраосновных пород, Mn – в ильмените габброидов, а Nb и Zr присутствуют в ильмените щелочных пород. На основе чего авторами предложены следующие коэффициенты, разделяющие ильмениты пород различных формаций:  $Mg/Mn$ , и  $(Ni+Cr)/(Nb+Zr)$ . Диаграммы зависимостей этих параметров предлагается использовать как для классификационных целей в формационном анализе, так и при геохимической типизации пород.

Существует определённая закономерность в распределении РЗЭ в ильмените, выявленная [Борисенко и др., 1980]: их концентрация в изверженных породах возрастает



от ультраосновных к кислым, причём в том же направлении увеличивается их концентрация в ильмените. Процесс кристаллизации, с увеличением  $\text{SiO}_2$  в образующихся породах приводит к накоплению в остаточном расплаве РЗЭ, что отражается на увеличении их содержаний в породообразующих и рудных минералах. Для скандия же существует обратная тенденция: общее снижение его концентраций в ильмените от ультраосновных пород к кислым.

На уровень концентрации РЗЭ и характер их распределения в ильмените влияет формационная принадлежность изверженных пород [Борисенко и др., 1980]. Так ильменит габбро-норитов в целом богаче РЗЭ ильменита габброидов габбро-диорит-диабазовой формации.

Рудные минералы используются многими исследователями в целях определения температур кристаллизации. При этом в качестве геологических термометров используют точки плавления некоторых рудных минералов, температуры распада и гомогенизации твёрдых растворов и состав смешанных кристаллов [Вахрушев, 1988]. В частности магнетит-ильменитовый термометр, разработанный А. Баддингтоном и Д. Линдсли, применяется для оценки температур кристаллизации магматических пород, а также как эталонный для градуировки других минералогических термометров [Baddington et al., 1964].

Таким образом, на основе исследования тех или иных индикаторных признаков оксидно-рудных минералов ультраосновных пород можно получить следующую информацию: 1. Порядок кристаллизации и время выделения из расплава (на основе анализа формы и размеров); 2. Формационная принадлежность пород и, как следствие, их потенциальная рудоносность (по содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ ); 3. Физико-химические условия кристаллизации (на основе анализа расплавных включений); 4. Интенсивность метаморфических процессов.

#### *Литература:*

- Бетехтин А.Г. Курс минералогии. – М.: ГОСГЕОЛИЗДАТ. – 1951. – 543 с.  
Болдырев А.К. Курс описательной минералогии. ОНТИ. – 1935. – Вып. 3. – 120 с.  
Борисенко Л.Ф., Ляпунов С.М. О распределении La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb и Lu в ильмените различных магматических формаций // Доклады АН СССР. – 1980. – Т. 253. – № 2. – С. 454-456.  
Вахрушев В.А. Рудные минералы изверженных и метаморфических пород. – М.: Недра. – 1988. – 199 с.  
Ляхович В.В. Акцессорные минералы горных пород. – М.: Недра. – 1979. – 296 с.  
Мехоношин А.С., Глазунова А.Д., Фролова Л.П., Клопотов В.И. Особенности геохимии ильменита основных-ультраосновных пород // Геология и геофизика. – 1983. – С. 58- 62.  
Минералы: Справочник. – М.: Наука. – 1967. – Том 2. – вып. 3. – 676 с.  
Плаксенко А.Н. Типоморфизм акцессорных хромшпинелидов ультрамафит-мафитовых магматических формаций. – Воронеж: Изд-во ВГУ. – 1989. – 224 с.  
Симонов В.А., Приходько В.С., Ковязин С.В., Тарнавский А.В. Условия кристаллизации дунитов Кондёрского платиноносного щёлочно-ультраосновного массива, юго-восток Алданского щита // Тихоокеанская геология. – 2010. – Том 29. – № 5. – С. 44-45.  
Baddington A. F., Lindsley D. H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents // Journal of Petrology. – 1964. – V. 5. – P. 310-357.  
Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. Rock-forming minerals. London. Longmans. – 1962. – V. 5. – 408 p.  
Hatch F. H., Wells A. K., Wells M. K. Petrology of the igneous rocks. London: Thomas Murby & Co. – 1972. – 512 p.

# ПЕТРОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ДОЛЕРИТОВЫХ ДАЕК ПОЛЕВСКОГО СЕКМЕНТА ТАГИЛО-МАГНИТОГОРСКОЙ ЗОНЫ СРЕДНЕГО УРАЛА

Берзин С.В., Иванов К.С.

*ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, sbersin@yandex.ru*

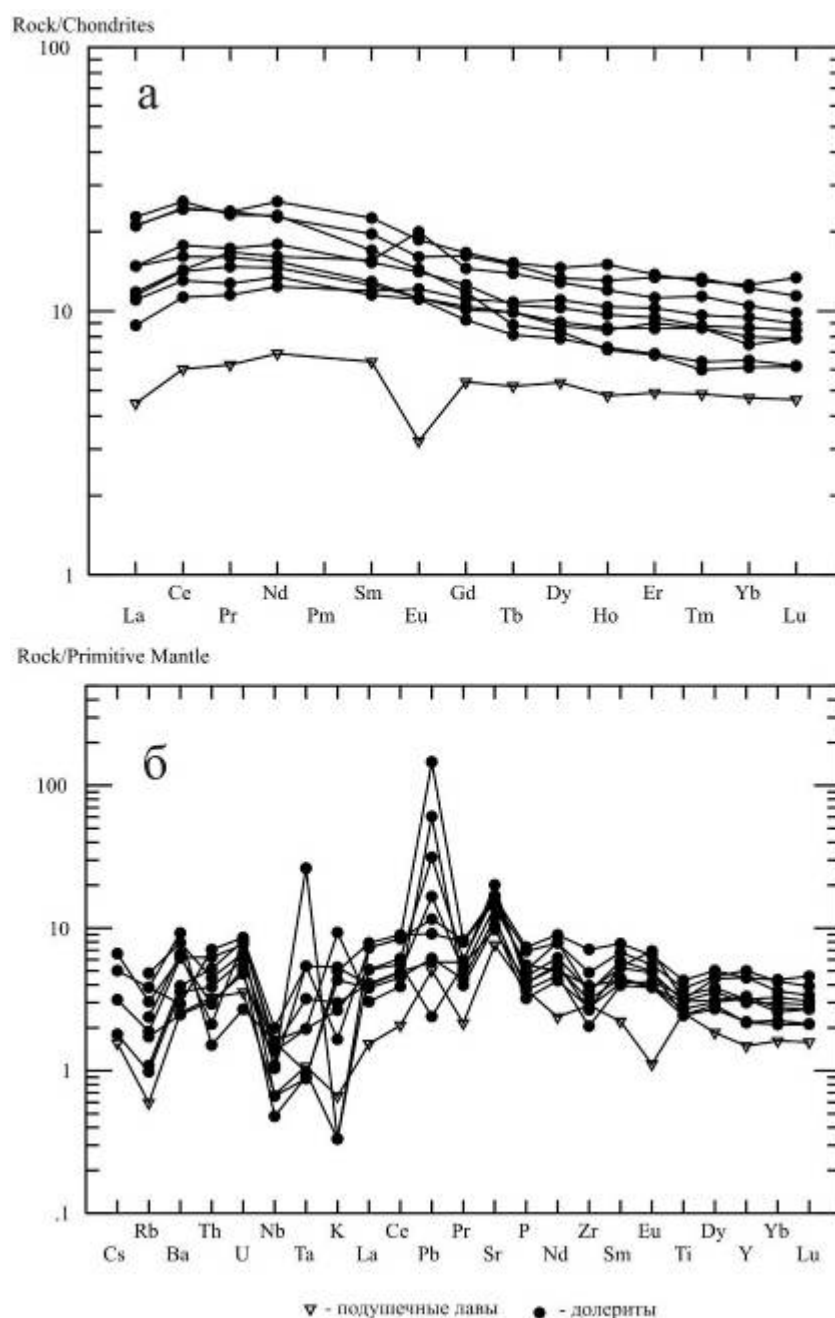
Параллельные долеритовые дайки являются бесспорным индикатором обстановок растяжения земной коры. На Среднем Урале впервые комплекс параллельных даек был описан С.Н. Ивановым с коллегами в 1973 году [Иванов и др., 1973] как реликт океанической спрединговой структуры. Позже параллельные дайки были детально задокументированы на всем протяжении Уральского складчатого пояса, от Полярного Урала на севере до Западных Мугоджар на юге [Диденко и др., 1981; Кузьмин и др., 1981; Семенов, 2000; Смирнов, 2006; и др.].

В окрестностях города Полевского обнажаются фрагменты комплекса параллельных долеритовых даек, прослеживающегося с перерывами в восточном обрамлении Ревдинского массива Платиноносного пояса более чем на 60 км [Семенов, 2000]. Нами исследовано наиболее представительное обнажение параллельного дайкового комплекса в этом районе, расположенное в привершинной части г. Азов. Здесь дайки долеритов прорывают подушечные лавы базальтового и андезито-базальтового состава. Дайки имеют выдержанное северо-восточное простирание и крутое юго-восточное или северо-западное падение. Мощность даек составляет от 0,5 до 2,0 м, широко распространены структуры типа «дайка в дайке». Количество даек превышает количество подушечных лав примерно в два раза. Дайки сложены мелкозернистыми полнокристаллическими габбро-долеритами, порфиоровыми долеритами с вкрапленниками плагиоклаза и роговой обманки, афировые и мелкопорфиоровые разности пользуются меньшим распространением.

Долериты в значительной степени метаморфизованы в условиях зеленосланцевой и пренит-пумпеллиитовой фации метаморфизма. Плагиоклаз полностью замещен кварц-сосюритовым агрегатом, в более измененных разностях исчезают и реликтовые очертания его зерен. В матрице лейкократовых долеритов встречены слабозамещенные ксеноморфные зерна альбита (An 3-5 %), ассоциирующиеся с кварцем и имеющие на наш взгляд метаморфогенную природу. Амфибол, отвечающий по составу актинолиту-магнезиогорнблендиту, установлен как в порфиоровых вкрапленниках, так и в матрице долеритов. Во вкрапленниках он замещается кварц-хлоритовым агрегатом в подчиненных количествах пумпеллиитом. Наиболее измененные разности пород сложены клиноцоизит-кварцевым агрегатом с актинолитом, пумпеллиитом и хлоритом в различных соотношениях. Среди аксессуарных минералов присутствуют магнетит, рутил, сфен, апатит, циркон, пирит, халькопирит, ковелин.

Дайковый комплекс и подушечные лавы представлены низкокалиевыми базальтами и андезито-базальтами нормальной щелочности [1]. Химический состав варьирует в следующих пределах SiO<sub>2</sub> 49,17-55,39 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,80-14,12 %, TiO<sub>2</sub> 0,53-0,81 %, FeO 2,24-6,49 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,31-7,18 %, CaO 8,37-13,49 %, MgO 4,92-11,57 %, Na<sub>2</sub>O 1,80-3,07 %, K<sub>2</sub>O 0,01-0,28 %. Долериты характеризуются пониженными относительно MORB содержаниями титана и невысокой железистостью. Содержание РЗЭ в долеритах варьирует от 27,7 до 52,6 ppm. Спектр распределения РЗЭ (рис. 1а) в долеритах пологий с незначительным обогащением легкими лантаноидами, La/Yb = 0,90-3,60. В одной пробе

наблюдается слабая положительная европиевая аномалия. В проанализированном образце базальтов подушечных лав содержание РЗЭ оказалось значительно ниже и составило 15,57 ppm. На диаграмме (рис. 1а) в нем так же наблюдается обогащение в области ЛРЗЭ,  $La/Yb = 0,92$ , присутствует отрицательная европиевая аномалия. На мультиэлементной диаграмме (рис. 1б) во всех пробах долеритов наблюдаются минимумы по Rb, Nb, и максимум по Sr, на общем спектре так же вырисовывается слабая отрицательная аномалия по Ti. В ряде проб наблюдаются минимумы по Th, Ta, K и Zr, и максимум по Pb. Проба базальтов подушечных лав в целом обеднена несовместимыми элементами относительно долеритов параллельных даек. На спектре в ней так же присутствуют минимумы по Rb, Nb и максимум по Sr, но в отличие от долеритов отсутствует минимум по Th и присутствует положительная аномалия по Ti.



**Рис.1.** Спайдер диаграмма распределения редкоземельных (а) и несовместимых элементов (б) в долеритах и подушечных лавах г. Азов.

На дискриминационной диаграмме AFM [Kuno, 1968] долериты попадают на границу толеитов и известково-щелочных базальтов. На диаграмме Zr-Ti-Y [Pearce et al., 1973] анализы тяготеют к полю толеитов островных дуг и MORB, на диаграмме Ti/1000-V [Shervais, 1982] большая часть анализов попадает в поле островодужных толеитов и один анализ в поле MORB. На диаграмме  $P_2O_5$ -TiO<sub>2</sub>-MnO [Mullen, 1983] долериты попадают в поле островодужных толеитов. По содержанию высоkozарядных несовместимых элементов на диаграммах Th-Zr/117-Nb/16 и Th-Hf/3-Nb/16 [Wood, 1980] подавляющее большинство анализов попадает в поле островодужных базальтов, один анализ попадает в поле N-MORB.

Близость по химическому и микроэлементному составу долеритов параллельных даек к толеитам островных дуг, пониженные относительно MORB содержания TiO<sub>2</sub>, а также соотношения петрогенных и редких элементов, указывающие на островодужную природу долеритов, дает основания подтвердить сделанный ранее вывод [Иванов и др., 2000] относительно образования описываемого комплекса в условиях задугового спрединга. Аналогичный вывод можно сделать и относительно базальтов подушечных лав, незначительно отличающихся от долеритов дайкового комплекса.

*Исследования проводятся при целевой финансовой поддержке УрО РАН конкурса молодёжных научных проектов и по проекту УрО РАН 09-Т-5-1011.*

#### *Литература:*

Диденко В.Н., Кориневский В.Г., Куренков С.А., Перфильев А.С., Печерский Д.М. Комплекс параллельных даек Южных Мугоджар // История развития Уральского палеоокеана. – М.: Инст-т Океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР. – 1981. – С. 80-100.

Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Смирнов В.Н., Слободчиков Е.А. Рифтогенез на Среднем Урале (комплексы и структуры растяжения в истории развития среднего Урала). Путеводитель геологических экскурсий Международной научной конференции Рифты Литосферы (VIII Чтения А.Н. Заварицкого). – Екатеринбург: УрО РАН. – 2002. – 91 с.

Иванов К.С., Смирнов В.Н., Ерохин Ю.В. Тектоника и магматизм коллизионной стадии (на примере Среднего Урала). – Екатеринбург: УрО РАН. – 2000. – 133 с.

Иванов С.Н., Кориневский В.Г., Белянина Г.П. Реликты рифтовой океанической долины на Урале // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 211. – № 4. – С. 939-942.

Кузьмин М.И., Альмухамедов А.И. Химический и редкоэлементный состав базальтов реки Шулдак (Южные Мугоджары) // История развития Уральского палеоокеана. – М.: Инст-т Океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР. – 1981. – С. 126-139.

Семенов И.В. Палеоокеанический спрединговый вулканизм Урала и реконструкция параметров уральского палеозойского океана. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2000. – 362 с.

Смирнов В.Н. Офиолиты восточной зоны Среднего Урала // Офиолиты: геология, петрология, металлогения и геодинамика. XII Чтения А.Н.Заварицкого. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. – 2006. – С. 164-167.

Kuno H. Differentiation of basalt magmas // Basalts: The Poldervaart treatise on rocks of basaltic composition. V. 2. Interscience, N.Y. – 1968. – P. 623-688.

Mullen E.D. MnO/TiO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: a minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis // Earth Planet. Sci. Lett. 1983. – V. 62. – P. 53-62.

Pearce J.A., Cann J.R. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses // Earth Planet. Sci. Lett. – 1973. – V. 19. – P. 290-300.

Shervais J.W. Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas // Earth Planet. Sci. Lett. – 1982. – V. 59. – P. 101-118.

Wood D.A. The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary volcanic province // Earth Planet. Sci. Lett. – 1980. – V. 50(1). – P. 11-30.

# ПРОКСЕНИТОВЫЕ КСЕНОЛИТЫ ЧЕРНОЙ СЕРИИ ИЗ ВУЛКАНОВ ШПИЦБЕРГЕНА – СВИДЕТЕЛЬСТВО ЭВОЛЮЦИИ ПЕРВИЧНЫХ РАСПЛАВОВ В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Боровков Н. В.

*ИГГД РАН, Санкт-Петербург, n.v.borovkov@mail.ru*

Во многих районах проявления щелочно-базальтового вулканизма принято выделять две серии мантийных ксенолитов по цвету и по химическому составу моноклинного пироксена [Frey, 1978; Litasov, 2000; Ashchepkov, 2011]: (1) «зеленую» (хром-диопсидовую) и (2) «черную» (алюмо-титанавгитовую). Серия (1) представлена породами собственно перидотитового ряда (гарцбургиты, лерцолиты, верлиты) и пироксенитового ряда (вебстериты, клинопироксениты, оливиновые вебстериты). Серия (2) включает только породы пироксенитового ряда (оливиновые вебстериты, вебстериты, клинопироксениты, их амфиболсодержащие разновидности). Поскольку пироксениты (2) серии отличаются от пироксенитов (1) серии и от перидотитов по составу моноклинного пироксена и других порообразующих минералов, то такое отличие существует и по валовому химическому составу. В настоящее время принято считать, что перидотиты представляют собой либо примитивное вещество верхней мантии, либо рестит после ее плавления. Происхождение пироксенитов как (1), так и (2) серии является дискуссионным вопросом. В большинстве моделей [Irving, 1974; Wilkinson, 1976; Sen, 1988; Pearson et al, 2005; Копылова, 1996; Amundsen et al, 1986; Gonzaga, 2010] пироксениты образуются в результате кристаллизационной дифференциации первичных расплавов или их полной кристаллизации в условиях верхней мантии. Эти процессы происходят на разных глубинах, что приводит к образованию различных по химическому составу пироксенитов. Наличие жил пироксенитового состава, рассекающих перидотитовые ксенолиты, подтверждает кристаллизацию первичных расплавов в мантии. При этом первичные расплавы могут кристаллизоваться как в форме жил, так и с образованием обширных линз во вмещающем перидотитовом материале на разных уровнях верхней мантии. О происхождении вещества пироксенитов существуют и другие представления, которые отдают предпочтение процессам высокотемпературного и высокобарического метаморфизма застывших на границе с корой расплавов основного состава. С этим связано еще одно представление, предлагающее рассматривать пироксениты как рестит от плавления погружающейся океанической коры. В работе [Sobolev, 2005] предлагается гипотеза, согласно которой пироксениты образовались в результате взаимодействия перидотитов с обогащенными  $\text{SiO}_2$  расплавами, образовавшимися в результате плавления субдуцирующих эклогитов. Цель настоящей работы состоит в том, чтобы определить петрологические и геохимические особенности пироксенитовых ксенолитов (2) серии из четвертичных вулканов Шпицбергена и, используя эти данные, определить подходящую гипотезу для объяснения происхождения этих пород в данном регионе.

В пределах (2) серии Шпицбергена выделены следующие петрографические разновидности: амфибол-гранатовые клинопироксениты (Amph: 20-50 %; Crx: 50-80 %; Grt: 0-15 %; Sp: 10-15 %), вебстериты (Crx: 70 %; Opx: 25 %; Amph: 0-5 %; Sp: 5-10 %), гранатовые вебстериты и клинопироксениты (Crx: 70-80 %; Opx: 0-15 %; Grt: 5-20 %; Sp: 10 %; Amph: 5-10 %). Структура пород – полигональная гранобластическая (наличие полиэдрических изометричных зерен порообразующих минералов). В некоторых случаях гранат образует узкие каймы вокруг шпинели на границе с клинопироксеном. Можно предполагать, что эти каймы образовались в результате реакции клинопироксена и шпинели

при понижении температуры. Порфиробласты граната в гранатовых вебстеритах могут представлять завершающую стадию этого процесса. В крупных кристаллах клинопироксена происходит распад твердых растворов с образованием ламелей и более крупных вростков ортопироксена. Особый интерес представляют собой мелкозернистые зоны перекристаллизации, состоящие из плагиоклаза, оливина, шпинели, пироксенов и ильменита.

### **Химический состав**

Пироксенитовые ксенолиты по содержанию  $\text{SiO}_2$  (38.7-48.5 мас. %),  $\text{MgO}$  (14,0-16,9 масс.%) и  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (1.22-2.49 мас. %) сходны с пикробазальтовыми или базальтовыми магмами.

Разновидности пироксенитов различаются по содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (от 7.48 - 8.78 мас. % в вебстеритах до 10.9 – 14.7 мас. % в гранатовых пироксенитах и до 15,5-17,6 мас. % амфиболовых разновидностях).

Составы пироксенитов (2) серии сравнивались по содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  с составами перидотитов Шпицбергена [Гончаров, 2008], примитивной мантии [Palme, O'Neill, 2003] и с составами расплавов, полученных в результате экспериментов по плавлению шпинелевого лерцолита при  $P = 1$  ГПа и  $T = 1260-1390\text{C}$  [Schwab, Johnston, 2001; Hirschmann et al., 1998] и гранатового перидотита при  $P = 3-7$  ГПа и  $T = 1500-1900\text{C}$  [Walter M.J., 1998]. Здесь же показаны составы пикритов и оливиновых толеитов.

Ксенолиты (2) серии обогащены  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и обеднены  $\text{MgO}$  по сравнению с перидотитами и примитивной мантией. Гранатовые пироксениты соответствуют составам экспериментальных расплавов, полученных при плавлении шпинелевого лерцолита при 1 ГПа и  $T = 1290-1390\text{C}$ . Вебстериты и амфиболовые разновидности расположены вблизи от составов экспериментальных расплавов. Вещество, из которого образовались пироксениты, сходно по составу с выплавками из примитивных перидотитов. Данные по химическому составу пироксенитов свидетельствуют о том, что они могли кристаллизоваться из расплавов, образовавшихся при частичном плавлении неоднородного субстрата. Само частичное плавление его могло происходить при различных объемах, температурах и давлениях, что и объясняет различие в составе расплавов, в результате кристаллизации которых могли образоваться пироксениты. Либо это могут быть кумулаты, образовавшиеся при разной степени дифференциации первичных расплавов в условиях верхней мантии.

### **Минералогия**

Ортопироксен представлен энстатитом с примесью ферросиллитового минала ( $\text{MgO} = 25.37-25.84$ ;  $\text{FeO} = 14.56-15.08$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.50-6.50$  мас %). Клинопироксен - диопсид с примесью жадеитовой и чермакитовой молекулы ( $\text{MgO} = 12.45-13.04$ ;  $\text{FeO} = 6.12-6.47$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.38-7.63$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 1.48-1.80$  мас. %;  $\text{Jd} = 6$  %;  $\text{CaTs} = 4$  %;  $\text{Wo} = 41$ %;  $\text{En} = 38$  %;  $\text{Fs} = 11$  %). Гранат относится к ряду пироп-альмандина и является пиропом с примесью альмандиновой и гроссуляровой молекулы ( $\text{MgO} = 14.76-15.49$ ,  $\text{FeO} = 4.05-14.58$ ,  $\text{CaO} = 5.33-5.76$  мас. %;  $\text{Py} = 56$  %;  $\text{Alm} = 30$  %;  $\text{Gross} = 14$  %). Шпинель – герцинит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 62,50$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1,50$ ;  $\text{FeO} = 18,50$  мас %), амфибол – керсутит ( $\text{Ca}^{\text{VII}} = 1,84-1,90$ ;  $(\text{Na}+\text{K})^{\text{XII}} = 0,92-0,98$ ;  $\text{Ti} = 0,50-0,54$ ;  $\text{Si} = 5,85-6,01$  ф.е.,  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,66-0,69$ ). Пироксены, гранаты и шпинели (2) серии обогащены  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  и обеднены  $\text{MgO}$  по отношению к таковым в (1) серии. Также эти минералы во (2) серии почти не содержат  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . по сравнению с (1).

### **Геотермобарометрия**

Условия равновесия парагенезисов оценены с помощью геотермобарометрических инструментов (Grt-Orx геотермобарометр, Сrx-Orx геотермометр), которые представлены в работах [Никитина и др. 2010]. Геотерма для ксенолитов пироксенитов (2) серии, расположена вблизи кривой перехода гранат-шпинель в системе CMAS [Walter et al, 2002], что согласуется с петрографическими наблюдениями, показывающими равновесие граната и шпинели. Ксенолиты пироксенитов (2) серии и перидотитовой серии представляют

мантию разных уровней по глубине, поскольку геотермы для этих комплексов различаются по положению.

### **Изменения в структуре пироксенитов**

В крупных зернах клинопироксена наблюдаются структуры распада с образованием ламелей ортопироксена.

Образование мелкозернистых зон перекристаллизации является важным процессом в изменении структур пироксенитов. На границе с этими зонами зерна клинопироксена имеют реакционную кайму. В этих зонах присутствуют лейсты плагиоклаза, иногда окруженные коронкой из кристалликов ильменита. Пироксены и оливины имеют хорошо выраженные кристаллографические очертания. В некоторых случаях структура зон перекристаллизации такова, что в общую плагиоклазовую массу погружены хорошо раскристаллизованные оливины, клинопироксен и ильменит. Плагиоклаз соответствует битовниту (Ап: 71-76). Оливин представлен форстеритом с повышенным содержанием FeO (Fa 27-32 %). Шпинель соответствует герциниту, и его состав отличается от пороодообразующих зерен в сторону обеднения FeO и обогащения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ильменит характеризуется наличием в своем составе гейкелитового (MgTiO<sub>3</sub> – 10 %) минала (MgO от 2,01 до 5,42 мас. %).

Из экспериментальных данных по плавлению пироксенитов [Irving, 1974; Lambert, 2009] известно, что ассоциации зон перекристаллизации, в которых стабилен плагиоклаз, могли возникнуть при существенном понижении давления до 1 ГПа при температуре 1000-1100 С. Таким образом, можно предполагать, что образование мелкозернистых зон связано с понижением температуры и декомпрессией. Вероятно, что процесс перешел границу солидуса, и появлялись участки расплава, который впоследствии не удалялся, а кристаллизовался в пределах ксенолита. Последнее подтверждается морфологией зон перекристаллизации.

### **Вывод**

В настоящей работе принимается, что пироксениты (2) серии образуют слои и линзы в верхах мантии, подстилающей структуры Шпицбергена. Вещество, из которого кристаллизовались пироксениты, образовалось в результате плавления примитивных перидотитов. Этот процесс был связан с декомпрессией, возникшей при поднятии литосферы. Это подтверждается термобарометрическими данными. Петрографические особенности пород (2) серии свидетельствуют о сложной эволюции этого комплекса (гранобластические структуры, распад твердых растворов, реакционные взаимоотношения граната и шпинели, мелкозернистые зоны перекристаллизации). Эксперименты [Putirca et al., 1996; Рингвуд, 1981] по плавлению базальтовых магм показывают нам, что в пределах 2-3 ГПа и 900-1200 °С с расплавом равновесен клинопироксен, который в точности по составу совпадает с таковым в исследуемых пироксенитах. На рис. 1 показано сходство состава пироксенитов с выплавками из примитивных перидотитов при P = 1 ГПа и T = 1260-1390 С. Это может указывать на образование пироксенитов в результате различной степени фракционирования первичных расплавов в верхах мантии или полной кристаллизации таких расплавов, но разного состава. Понижение температуры после кристаллизации привело к появлению структур распада твердых растворов в клинопироксене, образованию реакционных кайм граната вокруг шпинели в результате реакции последней с клинопироксеном. Геотерма, полученная для пироксенитов, соответствует тому этапу, в котором происходили эти процессы. Дальнейшее поднятие литосферы и связанная с этим процессом декомпрессия приводит к появлению вторичных мелкозернистых зон перекристаллизации, в которых стабильной фазой является плагиоклаз. Исследование пироксенитов (2) серии принесет новые данные о генерации магм, поскольку плавление этого комплекса также может порождать новые порции расплавов [Hirschmann, 1996].

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (Проекты: 08-05-00861-а и 10-05-01017-а)*

Автор выражает благодарность своему научному руководителю главному научному сотруднику ИГГД РАН профессору Л.П. Никитиной. Глубокую признательность хочется высказать аспиранту ИГГД РАН А.Г. Гончарову, предоставившему для исследований коллекцию ксенолитов.

### *Литература:*

Ashchepkov I.V., André L., Downes H., Belyatsky B.A. Pyroxenites and megacrysts from Vitim picrite-basalts (Russia): p/barytic fractionation of rising melts in the mantle?, *Journal of Asian Earth Sciences* (2011), doi: 10.1016/j.jseaes.2011.03.004

Amundsen H.E.F., Griffin W.L., O'Reilly Suzanne. The lower crust and upper mantle beneath north western Spitsbergen: evidence from xenoliths and geophysics // *Tectonophysics*. 1987. – V. 139. – P. 169-185.

Bundy F. R., Bovenkerk H. P., Strong H.M., and Wentorf, R.H. Jr. "Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond," *J. Chem. Phys.* 35, 383-391 (1961).

Frey A.F., Prinz M. Ultramafic inclusions from San Carlos, Arizona: petrologic and geochemical data bearing on their petrogenesis // *Earth and Planet Sci. Lett.* – 1978. – V. 38. – P. 129-176.

Gonzaga R.G., Lowry D., Jacob D.E., LeRoex A., Schulze D., Menzies M.A. Eclogites and garnet pyroxenites: similarities and differences // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2010. – V. 190. – P. 235-247.

Hirschmann M.M., Ghiorso M.S., Wasylenki L E., Asimow P.D. and Stolper E.M. Calculation of Peridotite Partial melting from Thermodynamic Models of Minerals and Melts. I. Review of Methods and Comparison with Experiments // *J. Petrol.* – 1998. – V.39. – P. 1091-1115.

Hirschmann M. M., Stolper E. M. A possible role for garnet pyroxenites in the origin of the "garnet signature" in MORB // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 1996. – V. 124. – P. 185-208.

Irving A.J. Geochemical and High Pressure Experimental Studies of Garnet Pyroxenite and Pyroxene Granulite Xenoliths from the Delegate Basaltic Pipes, Australia // *J. Petrol.* – 1974. – V. 15. – P. 1-40.

Lambart S., Laporte D., Schiano P. An experimental study of pyroxenite partial melts at 1 and 1,5 GPa: Implications for the major-element composition on Mid-Ocean Ridge Basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2009. – V. 288. – P. 335-347.

Litasov K.D., Foley S.F., Litasov Y.D. Magmatic modification and metasomatism of the subcontinental mantle beneath the Vitim volcanic field (East Siberia): evidence from trace element data on pyroxenite and peridotite xenoliths from Miocene microbasalt // *Lithos*. – 2000. – V. 54. – P. 83-114.

Nesbitt R.W., Hamilton D.L. Crystallization of an alkali-olivine basalt under controlled pO<sub>2</sub>, pH<sub>2</sub>O conditions // *Phys. Earth Planet. Interiors*. – 1970. – V. 3. – P. 309-315.

Palme H., O'Neill H.St.C. Cosmochemical estimates of mantle composition // *Treatise on Geochemistry*. – 2003. – V. 2. 2.01. – P. 1-38.

Pearson D.G., Canil D., Shirey S.B. Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds. In: Carlson, R. W. (Ed) *The mantle and core*. – 2005. – V. 2. Elsevier. – P. 171-125.

Pollack, H.N., Chapman, D.S. On the regional variation of heat flow, geotherms and Lithospheric thickness // *Tectonophysics*. – 1977. – V. 38. – P. 279-296.

Putirka K., Johnson M., Kinzler R., Longhi J., Walker D. Thermobarometry of mafic igneous rocks based on clinopyroxene-liquid equilibria, 0-30 kbar // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. V. 123. P. 92-108.

Schwab B.E., Johnston A.D. Melting systematics of modally variable compositionally intermediate peridotites and the effects of mineral fertility // *J. Petrol.* – 2001. – V. 42. – № 10. – P. 1789-1811.

Sen G. Petrogenesis of spinel lherzolite and pyroxenite suite xenoliths from the Koolau shield, Oahu, Hawaii: implications for petrology of the post-eruptive lithosphere beneath Oahu // *Contrib Mineral Petrol.* – 1988. – V. 100. – P. 61-91.

Sobolev A.V., Hofmann A. W., Sobolev S.V., Nikogosian I.K. An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts // *Nature*. – 2005. – V. 434 (7033). – P. 590-597.

Walter M.J. Melting of garnet peridotite and the origin of komatiite and depleted lithosphere // *J. Petrol.* – 1998. – V. 39. – P. 29-60.

Walter M., Katsura T., Kubo A., Nishikawa O., Ito E., Leshner C., Funakoshi K. Spinel-garnet transition in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> revisited: An in situ X-ray study // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2002. – V. 60. № 12. – P. 2109-2121.

Wilkinson J.F.G. Some ultracalcic clinopyroxenites from Salt Lake Crater, Oahu, and their petrogenetic significance // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 1976. – V. 58 (2). – P. 181-201.

Гончаров А.Г. «Окислительно-восстановительное состояние континентальной литосферной мантии, подстилающей фанерозойские складчатые области»/ Магистерская диссертация. СПбГУ. Каф. геофизики. – 2008.



- Евдокимов А.Н. Вулканы Шпицбергена. СПб: ВНИИОкеангеология. – 2000. – 123 с.
- Копылова М.Г., Геншафт Ю.С., Дашевская Д.М. Петрология верхнемантийных и нижнекоровых ксенолитов северо-западного Шпицбергена // Петрология. – 1996. – Т. 4. – № 5. – С. 533-560.
- Никитина Л.П., Гончаров А.Г., Салтыкова А.К., Бабушкина М.С. Окислительно-восстановительное состояние континентальной литосферной мантии Байкало-Монгольской области // Геохимия. – 2010. – № 1. – С. 17-44.
- Рингвуд А.Е. Состав и петрология мантии Земли. – М.: Недра. – 1981. – 584 с.

## ФОРМИРОВАНИЕ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ НЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАЙКАЛЬСКОЙ ГОРНОЙ ОБЛАСТИ

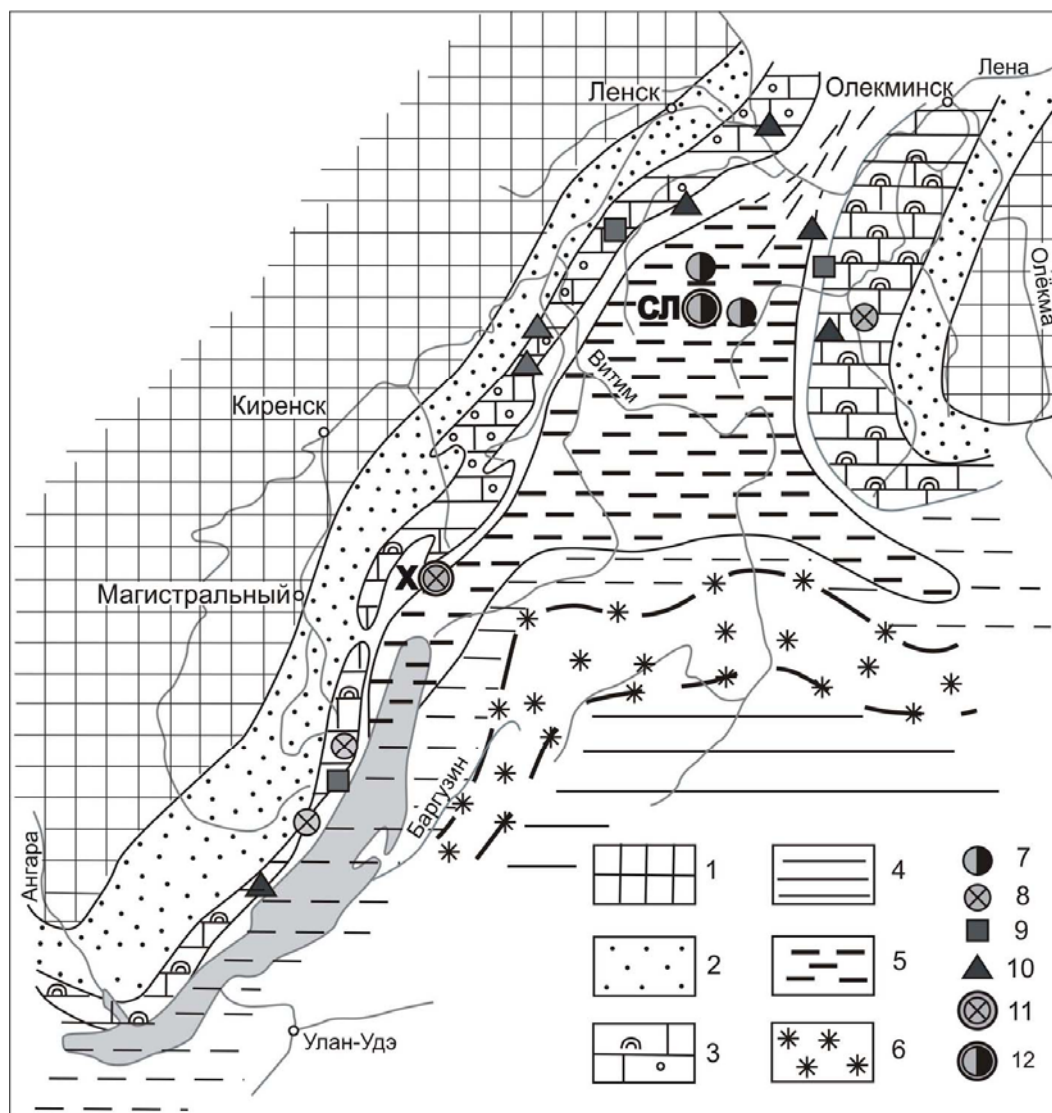
Будяк А.Е., Брюханова Н.Н., Волкова М.Г.

*ИГХ СО РАН, г. Иркутск*

**Введение.** Наиболее рудопродуктивные горизонты в разрезе неопротерозойских углеродсодержащих толщ юга Сибирского кратона приурочены к узкому возрастному интервалу неопротерозоя (740–760 млн. лет) – дальнетайгинский и жуинский региональные горизонты (хомолхинская, аунакитская, валюхтинская, ондокская и другие свиты, келянская толща) [Рыцк и др., 2001; Станевич и др., 2006, Немеров и др., 2010]. В разных зонах Байкальской горной области (БГО) отложения этого интервала, в отличие от стратиграфически выше и ниже залегающих толщ, обладают повышенной меланократовостью и надкларковыми содержаниями Au, Ag, Pb, Zn, P, Mn [Немеров, 1988].

Характерно, что подавляющее большинство всех известных в пределах БГО месторождений и рудопроявлений золота, полиметаллов, марганца и фосфора, среди которых находятся уникальные месторождения Холоднинское и Сухой Лог, приурочено к отложениям этого интервала (рис. 1). Мощность образований не превышает 3 км, в то время как суммарная мощность рифей-вендских толщ в регионе достигает 15 км. Это время в истории развития южной окраины Сибирского континента характеризовалось специфическим сочетанием геодинамических и палеогеографических обстановок седиментогенеза, определивших металлогенический потенциал отложений. При литолого-геохимическом анализе фациальных рядов реконструируется последовательный ряд обстановок осадконакопления, соответствующих задуговому бассейну, а южнее (Муйская зона) – островодужной системе [Конников и др., 1999; Станевич и др., 2006]. Соответственно, эксплозивная деятельность вулканических аппаратов южной Байкало-Муйской зоны, а также подводные эксгальциации зоны спрединга задугового бассейна с большой вероятностью могли оказывать влияние на геохимические особенности амагматичных отложений Бодайбинской, Приленской и Прибайкальской зон.

**Объект исследований.** Для исследований влияния подводной гидротермальной деятельности на геохимические особенности неопротерозойских углеродсодержащих осадков БГО, была выбрана Олоkitская зона, являющаяся фрагментом спрединговой зоны задугового бассейна. Здесь же сосредоточен ряд полиметаллических месторождений и рудопроявлений, в том числе гигантское Холоднинское колчеданно-полиметаллическое месторождение, синседиментационный эксгальциционно-осадочный рудогенез которого убедительно обосновывается многими исследователями [Дистанов и др., 1982].



**Рис.1.** Палеогеографическая схема позднепалеозойского этапа развития неопротерозойского окраинного бассейна БГО и расположение проявлений и месторождений основных полезных ископаемых (составлена автором с использованием материалов [Станевич и др., 2006]).

1 – Сибирский кратон (суша); 2 – прибрежные терригенные красноцветные отложения; 3 – хемобиогенные карбонатные отложения шельфа; 4 – углеродсодержащие терригенные отложения среднего, дистального шельфа и материкового склона; 5 – углеродсодержащие глубоководные, турбидитные осадки склона и котловины задугового бассейна; 6 – островная дуга; 7 – вулканогенные и вулканогенно-осадочные толщи островодужной системы; 8 – контуры рассматриваемой территории, границы и номера структурно-формационных зон (I – Присаянской, II – Прибайкальской, III – Патомской, IV – Бодайбинской, V – Байкало-Муйской) и поясов: внешнего, приплатформенного (зоны I, II), внутреннего (зоны III, IV); 9-14 – месторождения и рудопроявления: 9 – золота, 10 – полиметаллов, 11 – марганца, 12 – фосфора. 13, 14 – крупные и уникальные месторождения: X – Холоднинское; СЛ – Сухой Лог.

Опробование углеродсодержащих отложений ондокской свиты проводилось от рудной залежи Холоднинского месторождения вдоль и поперек Олоkitской структуры. Залежь Холоднинского месторождения опробовалась по отвалам штольни № 2.

Углеродистые сланцы в пределах исследованного интервала ондокской свиты представлены графит-гранат-кварц-двуслюдяными (эпидот-амфиблитовая фация,  $C_{орг} < 1\%$ ), графит-карбонат-кварц-слюдистыми и графит-кварц-слюдистыми сланцами (зеленосланцевая фация,  $C_{орг} 3.4-3.7\%$ ). Из рудных минералов развиты пирит, гидроксиды железа, редко зерна кварца и пирротина. В рудной залежи проявлен гидротермальный

метасоматоз. Отмечены графит-мусковит-кварцевые сланцы (метасоматиты) с прожилковидными скоплениями кварца с пиритом.

Образцы **рудной минерализации** месторождения Холоднинское были отобраны из коренных пород и отвалов штольни. Оруденение выявлено как в предрудной зоне месторождения, так и на некотором удалении от рудного тела (до 5 км). Основными концентраторами полезных компонентов (Zn, Pb, Ag) являются сфалерит и галенит. Выделены два основных типа руд: метаморфизованные гидротермально-осадочные (пиритовые, кварц-пиритовые, сфалерит-галенит-пиритовые, галенит-сфалеритовые) и перекристаллизованные метаморфогенно-метасоматические (кварц-сфалерит-пиритовые жилы с серым кварцем).

**По геохимическим параметрам** (петрогенные и редкие элементы) отложения ондокской свиты попадают в область осадконакопления палеобассейнов дальнетайгинского и жуинского времени в разрезе PR<sub>3</sub> толщ БГО и отличаются от подстилающих отложений итыкитской свиты повышенной общей «меланократовостью» пород и халькосидерофильной геохимической специализацией. Незначительное увеличение Mn, Zn, Pb и низкая концентрация Cu относительно пород дальнетайгинского горизонта продиктована специализацией гидротермального флюида.

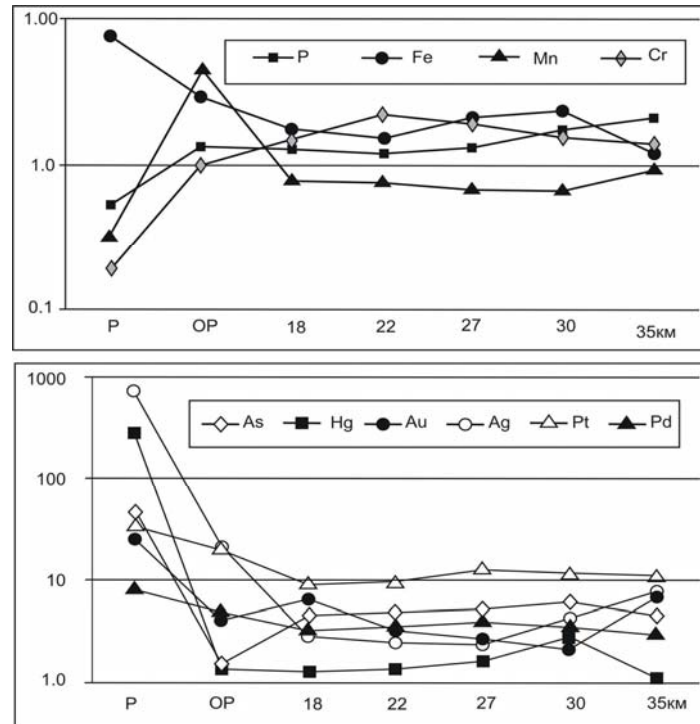
Руды месторождения характеризуются высокими содержаниями основных рудных элементов, которые образуют две самостоятельные ассоциации: (Zn, Pb, Hg, Ag)<sup>09</sup> Sb)<sup>05</sup> и (Fe, W, As)<sup>07</sup> Sb, Au)<sup>06</sup> Pd)<sup>04</sup> Pt)<sup>03</sup>, индифферентно ведущие себя по отношению друг к другу. Содержания Au и ЭПГ в пределах и за пределами месторождения повышены относительно кларка (Au 0.008-0.12 г/т, Pt 0.005-0.06 г/т, Pd 0.001-0.04 г/т). Наблюдается их корреляция с сидерофильной группой элементов, в то время как Ag связан с халькофилами, что вероятно происходит в результате ступенчатого поступления флюида, дифференцированного в промежуточных магматических камерах. Интересно значительное повышение в рудах, относительно местного фона, содержаний Hg, As, Sb, коррелирующих между собой и характеризующих привнос рудного компонента на гидротермальном этапе рудообразования.

В рудах месторождения элементы халькофильной группы и железа преобладают над сидерофильной группой (Co, Ni, Cr, V). Группа щелочных и щелочноземельных элементов (K, Ba, Ce, Li), а также элементов группы титана (Ti, Zr, Nb, Hf) в рудной зоне месторождения незначительны по сравнению с окolorудным ореолом. Перечисленные признаки характерны для гидротерм островодужных бассейнов, андезитовый магматизм которых представлен толеитовой серией и находится на ранней стадии развития [Антипин, Макрыгина, 2008]. Резкое снижение концентрации Se и Cu в рудной зоне месторождения, в сравнении с черносланцевыми формированиями, также связано с отсутствием их в гидротермальных эксталяциях в зоне спрединга задуговых бассейнов.

По данным [Богданов и др., 2006] в непосредственной близости от центра гидротермальной деятельности (поля типа «черных курильщиков») выпадает в осадок не более 5 % материала гидротерм. Оставшиеся в растворе элементы имеют более широкое распространение. По мере подъема и охлаждения растворов перечень элементов существенно сужается, к ним добавляются новые, более подвижные в условиях гидротермального «нейтрального плюма». Образовавшаяся масса, зависая в водной толще, растекается слоем по изопикнической (изобарической) поверхности. В результате часть компонентов гидротермального генезиса в виде истинных растворов или взвеси мигрирует под влиянием течений на довольно большие расстояния, формируя обширные площадные ореолы рассеяния. В пределах Олоkitской структуры

устанавливается влияние гидротермального вещества на осадки ондокской свиты на расстояние более 30 км (рис. 2).

Осаждение металлов, в первую очередь Fe и Mn, происходит в результате деятельности микроорганизмов, в первую очередь бактерий разного типа метаболизма [Пинкевич, 2005], с последующим формированием сидерохалькофильной специализации толщ. Важно отметить находки крупных скоплений микрофоссилий БГО [Станевич и др., 2006].



**Рис.2.** Ореол распространения элементов в разрезе ондокской свиты по мере удаления от Холоднинского месторождения.

P – рудная залежь месторождения; OP – околорудная зона; 35 км – расстояние от месторождения. Содержание элементов нормированы к значениям местного фона.

**Заключение.** Руды гидротермально-стратиформного полиметаллического месторождения Холоднинское формировались вблизи зоны спрединга задугового бассейна в пределах связанного с ним гидротермального поля, синхронно с осадконакоплением. Источником обогащения рудной зоны месторождения Zn, Pb, Ag и другими элементами, свойственными для низко- и среднетемпературных ассоциаций являлся гидротермальный раствор задуговых бассейнов. Вероятно, взрывная и эксгальсионная деятельности южной Байкало-Муйской зоны в пределах исследуемого региона имела распространение и дальше в северном направлении, тем самым, оказывая влияние на формирование сидерохалькофильной геохимической специализации амагматических черносланцевых толщ Бодайбинской, Патомской и Прибайкальской зон.

Седиментогенное накопление продуктов гидротермальной деятельности являлось первым этапом формирования месторождений и рудопоявлений в Байкало-Патомском задуговом палеобассейне [Немеров и др., 2005]. Образование промышленно значимых месторождений происходило при дальнейшей эволюции специализированных углеродистых осадков с их постседиментационным перераспределением и накоплением рудных компонентов, вплоть до рудных концентраций.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №11-05-00084-а.*

### *Литература:*

- Антипин В.С., Макрыгина В.А. Геохимия эндогенных процессов: учебное пособие // Иркутск: Изд-во Иркутского государственного университета. – 2008. – 363 с.
- Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г. Гидротермальный рудогенез осадочного дна. – М.: Наука. – 2006. – 527 с.
- Дистанов Э.Г., Ковалев К.Р., Тарасова Р.С. и др. Холоднинское колчеданно-полиметаллическое месторождение в докембрии Прибайкалья. – М.: Наука. – 1982. – 206 с.
- Конников Э.Г., Цыганков А.А., Врублевская Т.Т. Байкало-Муйский вулcano-плутонический пояс: структурно-вещественные комплексы и геодинамика. – М.: ГЕОС. – 1999. – 163 с.
- Немеров В.К. Геохимические черты эволюции условий накопления позднедокембрийских толщ Байкало-Патомского нагорья // Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 298. – № 6. – С. 1446-1449.
- Немеров В.К., Спиридонов А.М., Развозжаева Э.А. и др. Основные факторы онтогенеза месторождений благородных металлов суходолжского типа // Отечественная геология. – 2005. – № 3. – С. 17-24.
- Немеров В.К., Станевич А.М., Развозжаева Э.А. и др. Биогенно-седиментационные факторы рудообразования в неопротерозойских толщах Байкало-Патомского региона // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – № 5. – С. 729-747.
- Пинкевич А.В. Микробиология железа и марганца. – СПб: Изд. СПбГУ. – 2005. – 374 с.
- Рыцк Е.Ю., Амелин Ю.В., Ризванова Н.Г. и др. Возраст пород Байкало-Муйского складчатого пояса // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2001. – Т. 9. – № 4. – С. 3-15.
- Станевич А.М., Немеров В.К., Чатта Е.Н. Микрофоссилии протерозоя Саяно-Байкальской складчатой области. Обстановки обитания, природа и классификация. – Новосибирск: Гео. – 2006. – 204 с.

## **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД ОШУРКОВСКОГО ГАББРО-СИЕНИТОВОГО МАССИВА**

Бурцева М.В., Дорошкевич А.Г., Рипп Г.С.

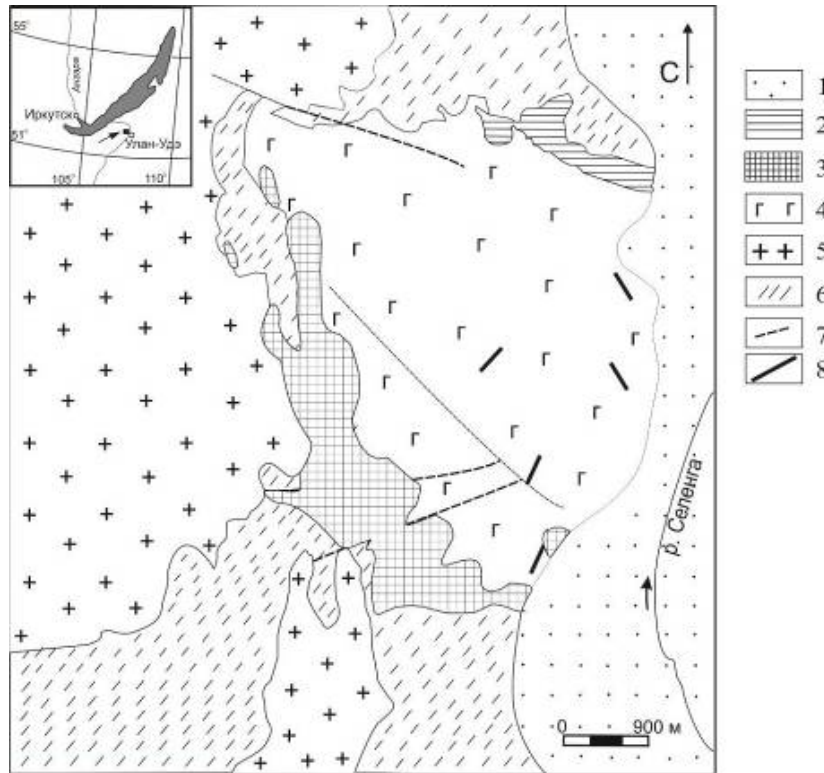
*ГИН СО РАН, Улан-Удэ, mburtseva@mail.ru*

Ошурковский массив относится к числу длительно формировавшихся сложных по составу образований. Он представлен монцогаббро, шонкинитами, сиенитами, серией даек базитового состава. С ним ассоциируют небольшие тела кальцитовых карбонатитов, а на его площади широко распространены различные гидротермалиты. Среди большого разнообразия магматических пород далеко не все они генетически связаны с габброидами.

Массив образовался в этап позднемезозойского внутриплитного рифтогенеза. С габброидами, слагающими большую часть плутона, связаны промышленные скопления апатита, выделившегося, в основном, на магматической стадии. Некоторыми исследователями [Кузнецов, 1980] предполагается существенная роль постмагматических процессов в перераспределении апатита.

Ошурковский массив расположен в 20 км от г. Улан-Удэ, занимает площадь несколько более 12 км<sup>2</sup>, резко дискордантен к вмещающим гнейсовидным гранитам и гнейсам (рис. 1), имеющим возраст (U-Pb SHRIMP II, циркон) 282.8 ± 2.9 млн. лет. Высокая концентрация апатита в габброидах определила его промышленную значимость. Это пока единственный в Юго-Западном Забайкалье плутон, для которого получены раннемеловые датировки (125,4 ± 2 млн. лет, SHRIMP II, циркон). Во всех остальных случаях позднемезозойские базиты представлены только дайками и полями вулканитов, сопровождающих этап внутриплитного рифтогенеза.

Исходя из петрохимического состава базитовая часть плутона должна быть классифицирована [Петрографический кодекс, 2009] как щелочное габбро (содержание  $\text{SiO}_2$  обычно в интервале 42-48 мас. %, а  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - 5-8$  мас. %). Принадлежность к базитам подтверждается присутствием в них бадделеита, нормативного нефелина (5-7 %). Обычным минералом габброидов является кальцит. Часть его ассоциирует с хлоритом, эпидотом и является продуктом зеленокаменного изменения пород. Другая часть подобна магматическим образованиям. В этом кальците повышены содержания стронция (до 1,5-2 мас. %  $\text{SrO}$ ).



**Рис. 1.** 1-современные рыхлые отложения, 2-сиениты биотитовые, 3-сиениты щелочно-полевошпатовые, 4-щелочное габбро, 5-гнейсовидные граниты, 6-биотитовые гнейсы и кристаллические сланцы, 7-разрывные нарушения, 8-жилы карбонатов.

Существенно меньше в массиве представлены сиениты, природа которых оценивается неоднозначно. Среди них выделяются габбро-сиениты, имеющие нередко постепенные переходы к габброидам, биотитовые и щелочно-полевошпатовые разновидности. Образование этих пород связывается с метасоматическими [Кузнецов, 1980], ассимиляционными [Смирнов, 1971] процессами, а по [Литвиновский, 1998] они являются продуктом фракционной кристаллизации. Возраст биотитовых сиенитов ( $\text{Rb-Sr}$ ,  $122,8 \pm 4,6$  млн. лет) близок к габброидам, а щелочно-полевошпатовые некоторыми исследователями относятся к другому магматическому комплексу. На площади установлено также несколько разновозрастных ( $126,55 \pm 0,85$  млн. лет, SHRIMP II, циркон) с габброидами жилообразных тел карбонатов. Завершают образование массива многочисленные дайки базитов, которые еще слабо изучены.

В контурах массива и ближайшем его окружении все породы пересекаются дайками мелкозернистых лейкократовых гранитов и гранитных пегматитов. Это жилы и плитообразные тела мощностью до нескольких (4-5) метров и протяженностью до сотен метров. Время образования пегматитов ложится в интервал 113-120 млн. лет [Шадаев, 2001], а происхождение рассмотрено в работе [Литвиновский, 2005].

Фрагментарно на площади месторождения проявлены постмагматические

биотитизация, амфиболизация, хлоритизация, цеолитизация, карбонатизация, окварцевание.

Среди *габброидов* выделяются мелано-, мезо- и лейкократовые разновидности. Последние нередко переходят в габбросиениты и сиениты, отличаясь соотношением меланократового и лейкократового компонентов. Минеральный состав базитов более всего соответствует монцогаббро, характеризующихся высоким содержанием щелочей, титана и низким - кремнезема, глинозема. К числу особенностей их относится присутствие нормативного нефелина, а среди акцессорных минералов начальной стадии кристаллизации - бадделейта. Породы состоят из варьирующих количеств олигоклаза, амфибола, биотита, клинопироксена, апатита, калиевого и кали-натрового полевых шпатов, акцессорных - титанита, ильменита и магнетита.

Среди темноцветных минералов ведущую роль (до 40-45 об. %) играют амфибол и биотит. Амфибол относится к высокоглиноземистым роговым обманкам (гастингсит) с повышенными содержаниями натрия, калия (0,8-1,2 ф.е.), титана (2-4 мас. %  $TiO_2$ ). Количество последнего иногда достигает значений характерных для керсутита (0,5 и более ф.е.). Менее распространена обыкновенная железо-магнезиальная роговая обманка, образовавшаяся при замещении гастингсита, клинопироксена. Она имеет неоднородный состав, низкую глиноземистость, титанистость и щелочность (менее 0,5 ф.е.), сопровождается новообразованиями хлорита, эпидота, скаполита, кальцита, титанита.

Количество пироксена обычно не превышает 5-7 об. %. В нем присутствует 8-15 ф.е. эгириновогo минала. В слюдах (флогопит-аннитовая серия) повышены титанистость (до 4-6 мас. %  $TiO_2$ ), магнезиальность (до 1,8 ф.е. Mg), а соотношение  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  в среднем составляет около 1. Апатит слагает пойкилитовые включения в биотите, амфиболе и более грубозернистые выделения в межзерновых пространствах пород. Кроме того встречаются его агрегатные анхимономинеральные скопления, имеющие возможно ликвационное происхождение.

**Габбро-пегматиты** представлены шпировым и жильным типами. Первый из них слагает участки грубозернистых агрегатов. В центральной части их присутствуют диопсид, гнезда апатита (до 10-15 см в диаметре), титанит, олигоклаз и криптопертитовый анортоклаз.

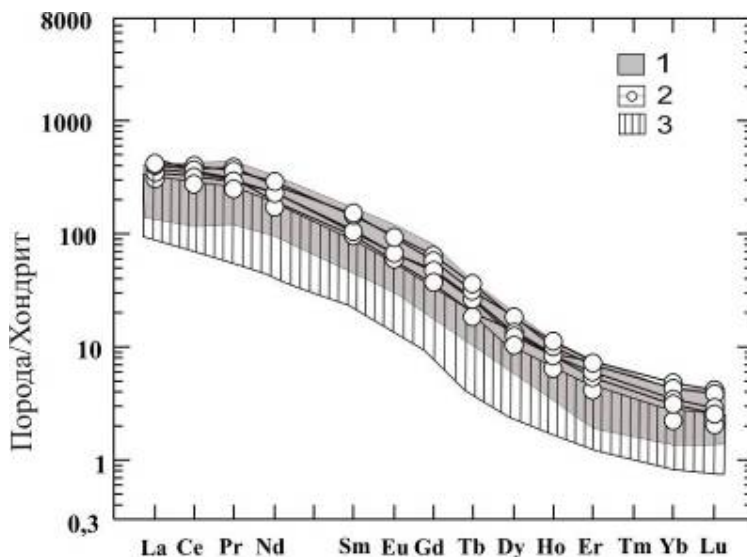
Жильные габбро-пегматиты встречаются реже. Это короткие (5-7 м) тела мощностью до 0,5 м. На контакте они обогащены крупными кристаллами клинопироксена, в разной степени замещенного обыкновенной железо-магнезиальной роговой обманкой. В центре жилы состоят из Na-K барийсодержащего (до 2,5 мас. % BaO) криптопертитового полевого шпата с составом подобным анортоклазу и гнездами гигантозернистого апатита. Здесь же распространен крупночешуйчатый биотит, содержащий 1,2-1,4 мас. % BaO, около 1,5 ф.е. Mg и 4,5 мас. %  $TiO_2$ . В породах присутствует вкрапленность титанита и магнетита. Зерна последнего во многих случаях мартитизированы.

Проба **биотитового сиенита** отобрана на северном фланге плутона. Это средне-крупнозернистые существенно калишпатовые с альбитом породы. В них относительно равномерно распределен биотит (содержащий около 3 мас. %  $TiO_2$ ), присутствуют мелкие миароловые пустоты, выполненные кристаллами калиевого полевого шпата. В биотите присутствуют пойкилитовые включения апатита. Более крупные призматические зерна последнего приурочены к границам полевого шпата. К числу редких относятся магнетит, титанит, циркон, амфибол, частично замещенный биотитом.

**Щелочно-полевошпатовые сиениты** в виде полосы шириной до 0,7 - 1 км вытянуты вдоль юго-восточного контакта массива. Это калишпатовые средне- крупнозернистые породы с миароловыми пустотами, выполненными кристаллами калиевого полевого шпата, реже амфибола, магнетита и титанита, с интенсивно проявленной альбитизацией. Амфибол относится к низкоглиноземистой актинолитовой роговой обманке. С ним ассоциируют титанит, апатит. Участками в них присутствует вкрапленность кварца, а вблизи с габброидами отмечается наложенная биотитизация. Среди акцессорных минералов

установлены магнетит, титанит, апатит, циркон.

**Гранитные пегматиты** являются наиболее поздними магматическими породами. Они распространены в контурах плутона и в 1-3 км за его пределами. Это жило- и плитообразные тела протяженностью от десятков до нескольких сотен метров. Мощные жилы как правило зональные. В них аплитовая зона на контактах сменяется графическим, далее к центру пегматоидным и затем блоковым пегматитом. В отдельных участках проявлен альбитовый замещающий комплекс. Предполагается [Литвиновский, 2005], что пегматитовый расплав образовался в результате термического воздействия Ошурковского массива на вмещающие породы.



**Рис. 2.** Кривые нормированных составов РЗЭ в породах Ошурковского месторождения. 1 – габбро, 2 – дайки базитов, 3 – сиениты.

На площади широко распространены **дайки базитов**. Составы их ложатся в контуры значений характерных для щелочных габброидов. Это микрогаббро, спессартиты, керсантиты, вогезиты. Породы сложены гастингситом, биотитом, олигоклазом, анортоклазом, калиевым полевым шпатом, апатитом. В небольших количествах встречаются магнетит, ильменит, клинопироксен (диопсид), содержащий до 10 -15 ф. е. эгиринового минала. Во многих телах часто отмечается вкрапленность магматического кальцита.

Большая часть анализов пород ложится в поле щелочных базальтов (габброидов), меланократовых разностей – в поле щелочных пикритов и пикробазальтов, а лейкократовых – фонотефритов. Состав сиенитов соответствует трахиандезитам, а щелочно-полевошпатовых сиенитов – щелочным трахитам и фонолитам. От ранних образований к поздним одновременно с последовательным увеличением кремнезема, уменьшается содержание магния (с 9 до 2 мас. % MgO) и кальция (от 13 до 4 мас. % CaO). Сумма щелочей в базитах варьирует в интервале 4-6 мас. % повышаясь до 9 мас. % в фонотефритах и до 11 мас. % в сиенитах. Отношение  $K_2O/Na_2O$  около 1, увеличивается в породах поздних этапов кристаллизации. В дайках базитов (в том числе лампрофиров) количество калия уже в основном преобладает над натрием. Это обусловило более высокие содержания в породах калиевого полевого шпата и биотита.

В массиве повышены концентрации бария и стронция (соответственно 0,8 мас. % и 1,2 мас. %). Стронций в основном содержится в апатите (1,38 мас. % SrO) и плагиоклазе (0,92 мас. % SrO), а барий сконцентрирован в калиевом полевошпате (4,05 мас.% BaO) и биотите (1,75 мас. % BaO). В базитах, включая лейкогаббро, содержание стронция стабильно выше чем бария, в дайках основного состава оно приближается к 1, в щелочно-полевошпатовых



сиенитах барий уже преобладает над стронцием.

Исключая сиениты, все породы обогащены фосфором (апатитом) с вариацией от единиц до 4,68 процентов. Отчетливо проявлена тенденция обогащенности апатитом мафических разновидностей (до 10 %) относительно лейкократовых. Известны участки, сложенные существенно апатитовым агрегатом, в отношении которых высказывается предположение о связи их с метасоматическими процессами, хотя не менее реальным выглядит их ликвационное происхождение.

Важной особенностью массива является их высокая титанистость. Содержание  $TiO_2$  в базитах варьирует в интервале 0,32-3,1 мас. %. Отражением ее является присутствие титана в биотите до 6 мас. %, и 3-6 мас. % в гастингситах. При этом в центральной части зерен амфибола содержание титана достигает значений, характерных для керсутита и падает к краевым зонам.

Редкоземельные элементы представлены почти исключительно легкими лантаноидами. Кривые распределения РЗЭ габброидов, сиенитов и даек базитов имеют похожие конфигурации, в них отсутствуют европейские аномалии (рис. 2).

#### *Литература:*

Кузнецов А.Н. Минералогия и геохимия апатитоносных диоритов (Юго-Западное Забайкалье). – Новосибирск: Наука. СО РАН. – 1980. – 103 с.

Литвиновский Б.А., Ярмолук В.В., Занвилевич А.Н., Шадаев М.Г., Никифоров А.В., Посохов В.Ф. Источники и условия формирования гранитных пегматитов Ошурковского щелочно-монцитового массива, Забайкалье // Геохимия. – 2005. – № 12. – С. 1251-1270.

Литвиновский Б.А., Занвилевич А.Н., Бурдуков И.В., Карманов Н.С. Сиениты как продукт фракционной кристаллизации щелочно-базальтовой магмы Ошурковского массива, Забайкалье // Петрология. – 1998. – Т. 6. – № 1. – С. 30-53.

Петрографический кодекс. Издание третье. – С.-Пб.: Изд-во ВСЕГЕИ. – 2009. – 200 с.

Смирнов Ф.Л. Ошурковское месторождение апатита // Советская геология. – 1971. – № 4. – С.79-90.

Шадаев М.Г., Посохов В.Ф., Рипп Г.С. Rb-Sr данные о раннемеловом возрасте пегматитов в Западном Забайкалье // Геология и Геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 9. – С.1421-1424.

## **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГРАНИТОИДОВ О. ОЛЬХОН (ШАРАНУРСКИЙ КОМПЛЕКС)**

Горлачева Н.В.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, gorlacheva2010@gmail.com*

Структура северного сегмента Центрально-Азиатского орогенного пояса возникла как результат раннепалеозойских аккреционно-коллизийных событий, сопровождавших закрытие Палеоазиатского океана [Добрецов, Буслов, 2007]. Следствием этих процессов стало приращение к краевым частям Сибирского кратона различных по своей геодинамической природе террейнов (микроконтинентов, внутриокеанических комплексов и островодужных систем) и формирование коллизийных поясов вдоль окраины кратона. Одним из подобных поясов является раннепалеозойский Саяно-Байкальский коллизийный пояс [Донская и др., 2000]. Этот пояс протягивается вдоль юго-западного фланга Сибирского кратона на расстояние более 1000 км и включает в себя несколько террейнов [Федоровский и др., 1995]. Объектом проведенных нами исследований являются магматические и метаморфические породы Ольхонского

террейна, который располагается в северо-восточной части коллизионного пояса, в зоне сочленения Сибирского кратона и Баргузинского террейна.

Ольхонский террейн занимает часть западного побережья оз. Байкал (Приольхонье) и о. Ольхон и сложен вулканогенно-осадочными породами ольхонской и ангинской толщ, которые охвачены зональным метаморфизмом от эпидот-амфиболитовой до гранулитовой фации. Время отложения пород считается верхнерифейским.

Структуры ольхонской толщи по В.С. Федоровскому (1993) сформировались в результате синметаморфических деформаций: покровного и купольного тектогенеза и позднего сдвигового тектогенеза. По своей природе синметаморфические деформации Ольхонского региона могут быть определены как коллизионные. Таким образом, формирование пород ольхонской толщи сопровождалось двумя эпизодами коллизии в раннем палеозое: сначала – столкновение типа «дуга-террейн», а затем – коллизия типа «террейн-континент» [Гладкочуб, 2010].

Метаморфические породы ольхонской толщи слагают весь остров Ольхон и большую часть Приольхонья от Приморского разлома на северо-западе до нижнего течения р. Анги и бухты Орсо на юго-востоке. Среди гранитоидных пород на о. Ольхон ранее выделялись гранитоиды только шаранурского комплекса. Поскольку они имеют разнообразный состав и структурные соотношения, то мы поставили задачу геохимического изучения всех разновидностей гранитоидных пород о. Ольхон. Гранитоиды здесь ранее описывались только в работе В.А. Макрыгиной и З.И. Петровой (1996), где было показано существенное различие их составов.

В соответствии с полученными нами геохимическими данными среди гранитоидов «шаранурского» комплекса выделяются следующие геохимические разновидности пород: 1) плагиограниты, плагиомигматиты, 2) калишпатовые мигматиты и калиевые известково-щелочные гранитоиды, 3) редкометалльные микроклин-альбитовые граниты, 4) субщелочные граниты и граносиениты, 5) щелочные сиениты (табл. 1). Субщелочные граниты и граносиениты, а также щелочные сиениты пространственно связаны с массивами основных-ультраосновных пород о. Ольхон и Приольхонья.

**Таблица 1.** Средние составы (%) гранитоидов о. Ольхон

Элемент	1	2	3	4	5	6
Число проб	4	18	1	5	6	-
SiO <sub>2</sub>	77,81	73,88	68,59	66,97	60	70,27
TiO <sub>2</sub>	0,095	0,18	<0,02	0,18	0,19	0,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,4	14,1	17,21	17	22,6	14,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,27	0,54	0,43	1,11	1,78	0,56
FeO	1,35	0,91	-	1,22	2,55	2,87
MnO	0,04	0,04	0,03	0,06	0,1	0,06
MgO	0,20	0,25	0,03	0,77	0,34	1,42
CaO	1,77	1,16	0,19	2,55	0,6	2,03
Na <sub>2</sub> O	3,23	3,16	4,56	5,07	8,36	2,41
K <sub>2</sub> O	0,88	5,24	8,6	3,71	3,5	3,96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,06	0,07	0,11	0,08	0,15
F	333	417	<0,02	520	248,3	-
ППП	0,3	0,46	0,14	0,77	0,59	-
Сумма	99,85	99,93	100,03	99,82	100,2	98,31

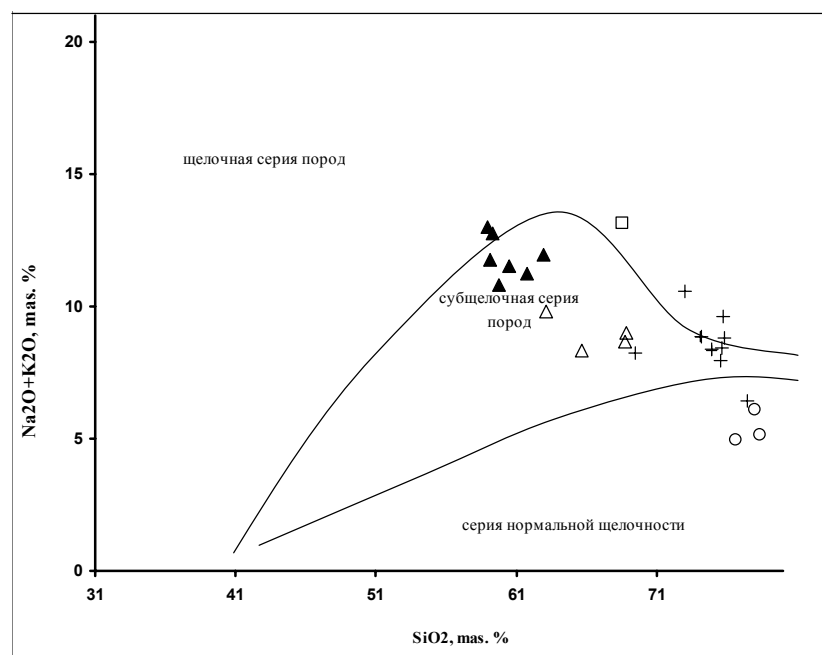
1 – плагиограниты, плагиомигматиты, 2 – калий-натриевые гранитоиды, 3 - редкометалльные микроклин-альбитовые граниты, 4 – субщелочные граниты и граносиениты, 5 - щелочные сиениты, 6 – средние химические составы гранитов S-типа, Б. Чапелл, А. Уайт, 1974 [Скляр и др., 2001]; [Chapell, 1999]

Плагииграниты и плагииомигматиты принадлежат магматической серии пород нормальной щелочности, характеризуются натриевым составом и приурочены к вмещающим амфиболитам и амфиболовым гнейсам (рис. 1).

Калий-натриевые гранитоиды по сравнению с плагиигранитами являются породами повышенной щелочности. Наибольшая часть гранитоидов данной группы попадают в поле субщелочных составов (рис. 1). В этих гранитоидах калий всегда преобладает над натрием ( $K-Na > 1$ ).

Редкометалльные микроклин-альбитовые граниты принадлежат к щелочной серии пород и имеют калиевую специфику, причем содержат наиболее высокое содержание калия по сравнению с другими геохимическими типами гранитоидов шаранурского комплекса (рис. 1).

Субщелочные граниты и граносиениты характеризуются натриевым составом также как щелочные сиениты Ольхонского региона (рис. 1).



**Рис. 1.** Классификационная диаграмма  $(Na_2O+K_2O) - SiO_2$  для гранитоидов о. Ольхон («шаранурский комплекс»)

1  $\perp$  2  $\circ$  3  $\square$  4  $\triangle$  5  $\blacktriangle$

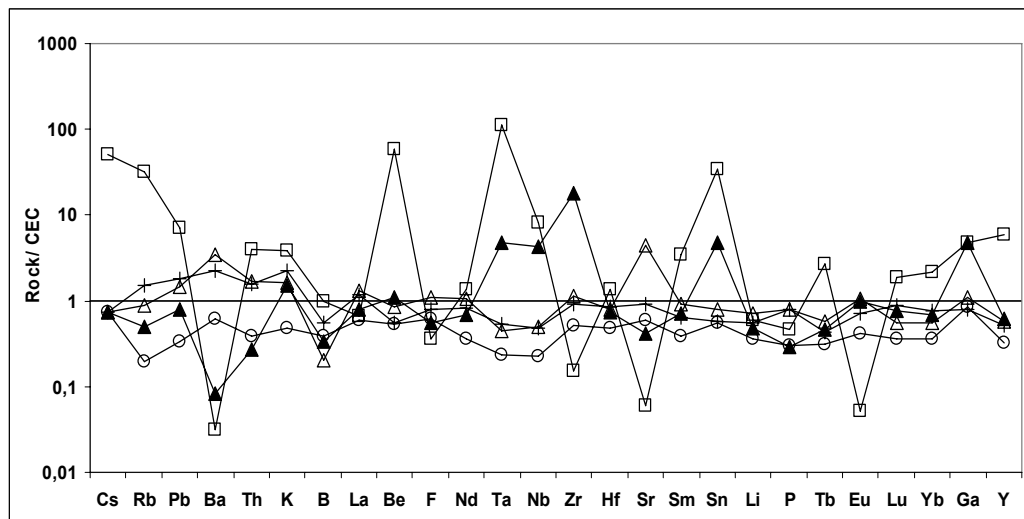
1 – калий-натриевые гранитоиды, 2 – плагииграниты, плагииомигматиты, 3 – редкометалльные микроклин-альбитовые граниты, 4 – субщелочные граниты и граносиениты, 5 – щелочные сиениты.

Для редкометалльных микроклин-альбитовых гранитов характерны повышенные содержания редких элементов по отношению к среднему их содержанию в континентальной коре Китая. Породы имеют высокие содержания Ba, Rb, Pb, K, Th, Be, Ta, Nb, но характеризуются минимумами Ba, F, Li, Sr, Zr и Eu. Эти граниты по редкоэлементному составу в большей мере отличаются от мигматитов и плагиигранитов, чем от калий-натриевых гранитоидов шаранурского комплекса (рис. 2). Граниты данного типа характеризуются практически равноплечими спектрами распределения лантаноидов, с понижением тяжелых лантаноидов, а также наблюдается появление Eu-минимума (рис. 3).

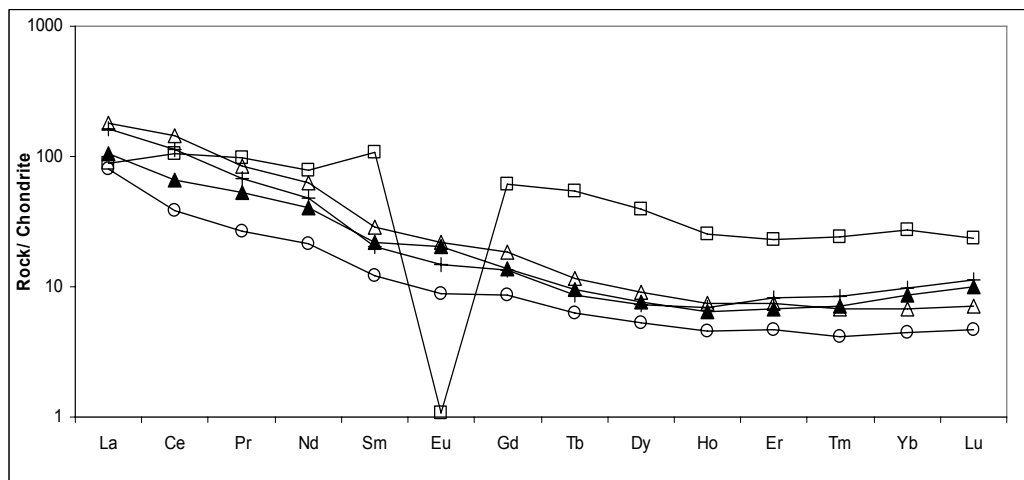
Субщелочные граниты и граносиениты отличаются от щелочных сиенитов более низкими концентрациям редких элементов по отношению к континентальной коре Китая. Породы имеют повышенное содержание Ba, La, Nd, Zr, Sr, но более низкие концентрации

В. Щелочные сиениты характеризуются более высокими содержаниями Be, K, Ta, Nb, Zr, Hf, Sn, но пониженными концентрациями Ba, B, Sr, и P (рис. 2). Субщелочные граниты и граносиениты отличаются от щелочных сиенитов более высоким содержанием РЗЭ, но в целом, два данных типа пород характеризуются повышенным содержанием лантаноидов цериевой группы (рис. 3).

Все выделенные разновидности гранитоидов о. Ольхон по отношению к среднему составу континентальной коры Китая имеют пониженные содержания летучих компонентов – P, B, F (рис. 2).



**Рис. 2.** Спайдердиаграммы для гранитоидов о. Ольхон («шаранурский комплекс»). Условные обозначения такие же, как на рис. 1. СЕС – континентальная кора Китая.



**Рис. 3.** Спектр распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в гранитоидах о. Ольхон («шаранурский комплекс»). Условные обозначения такие же, как на рис 1.

Таким образом, среди гранитоидов о. Ольхон выделены породы с различными геохимическими характеристиками, которые отражают их петрогенетические особенности. Это позволяет нам в дальнейшем проводить более детальные петролого-геохимические исследования, чтобы установить особенности их генезиса.

*Исследования проводятся при поддержке гранта РФФИ 11-05-00515*

### *Литература:*

1. Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Федоровский В.С., Мазукабзов А.М., Ларионов А.Н., Сергеев С.А. Ольхонский метаморфический террейн Прибайкалья: раннепалеозойский композит фрагментов неопротерозойской активной окраины // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – № 5. – С. 571-588.
2. Добрецов Н.Л., Буслов М.М. Позднекембрийско-ордовикская тектоника и геодинамика Центральной Азии // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48 (1). – С. 186-201.
3. Донская Т.В., Скляр Е.В., Гладкочуб Д.П., Мазукабзов А.М., Сальникова Е.Б., Ковач В.П., Яковлева С.З., Бережная Н.Г. Прибайкальский коллизионный метаморфический пояс // Докл. РАН. – 2000. – Т. 374 (7). – С. 1075-1079.
4. Макрыгина В.А., Петрова З.И. Геохимия мигматитов и гранитоидов Приольхонья и острова Ольхон (Западное Прибайкалье) // Геохимия. – 1996. – №7. – С. 637-649.
5. Скляр Е.В., и др.; под ред. Склярова Е.В. Интерпретация геохимических данных: учебное пособие. – М.: Интермет Инжиниринг. – 2001. – С. 57.
6. Федоровский В.С., Владимиров А.Г., Хаин Е.В., Каргополов С.А., Гибшер А.С., Изох А.Э. Тектоника, метаморфизм и магматизм коллизионных зон каледонид Центральной Азии // Геотектоника. – 1995. – № 3. – С. 3-22.
7. Chapell B. W. Aluminium saturation in I – and S – type granites and the characterization of fractionated haplogranites // Lithos. – № 4. – 1999. – P. 535-551.

## **ГЕОХИМИЯ ОСНОВНЫХ ПОРОД ПЛАТИНОНОСНОГО МАССИВА ВУРЭЧУАЙВЕНЧ (МОНЧЕГОРСКИЙ КОМПЛЕКС, МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТЬ)**

Гребнев Р.А.

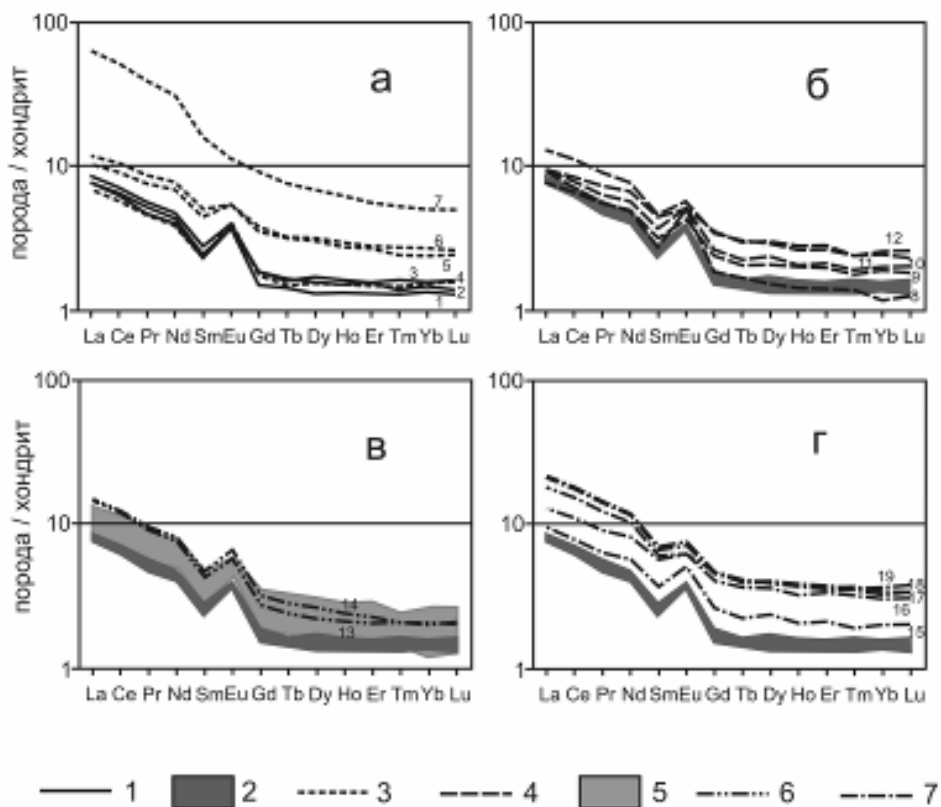
*ГИ КНЦ РАН, Анапиты, gromaleks@bk.ru*

Мончегорский ультрамафит-мафитовый расслоенный комплекс (МРК) является в настоящее время наиболее изученной раннепротерозойской интрузией Кольского региона. В ходе поисковых работ на ЭПГ-оруденение в 90-х гг. наиболее перспективным был признан массив Вурэчуайвенч (МВ), здесь был обнаружен расслоенный горизонт и связанный с ним платиноносный риф. На северо-востоке МВ граничит с массивом Нюд-Поаз, также принадлежащим к МРК и сложенным преимущественно норитами. На юго-востоке массив полого (10-20°) погружается под протерозойские метавулканы Имандра-Варзугской структурной зоны. Общая протяженность МВ по простиранию более 6 км при ширине выхода до 1,5 км. Мощность МВ в юго-западной части достигает 700 м., а в северо-восточной части снижается до 300 м. Изотопный U-Pb возраст пород МВ по циркону и бадделеиту определен как  $2497 \pm 21$  млн. лет [Расслоенные интрузии..., 2004]. МВ в нижней части разреза сложен мезократовыми габброноритами; в верхней части разреза наблюдается переслаивание мезократовых габброноритов с лейкократовыми кварцевыми габброноритами, лейкогаббро и анортозитами [Иванченко и др., 2008; Припачкин, Рундквист, 2008]. Породы МВ исключительно сильно сосюритизированы, амфиболизированы, хлоритизированы. Платинометальное оруденение приурочено, как правило, к малосульфидным (1-3 %, редко – до 5 % и более) горизонтам внутри или вблизи лейкократовых пород. Рудные тела имеют пластообразную и линзообразную форму.

Несмотря на высокую степень геологической изученности МВ в целом, ряд

проблем нуждается в исследовании. Наиболее дискуссионны следующие вопросы: является ли МВ самостоятельным массивом, сформированным внутри автономной магматической камеры, или МВ представляет собой верхнюю, наиболее лейкократовую часть разреза массива Нюд-Поаз, примыкающего к нему с северо-запада? Является ли МВ однофазным образованием или он сформирован в результате нескольких магматических импульсов?

Ранее анализ распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в породах из различных частей МРК был проведен В.Ф. Смолькиным [Расслоенные интрузии..., 2004]. Автором проведено более детальное исследование спектров распределения РЗЭ в породах нижней, средней и верхней частей МВ, а также некоторых разновидностей пород из юго-западной части массива Нюд-Поаз (рис. 1).



**Рис. 1.** Нормализованное к хондриту распределение РЗЭ в породах массивов Вурэчуайвенч (а – г) и Нюд-Поаз (а). Условные обозначения: 1, 2 – породы юго-западной части массива Нюд-Поаз; 3 – породы приподошвенной части массива Вурэчуайвенч; 4, 5 – породы средней части разреза массива Вурэчуайвенч; 6 – породы платиноносного рифа массива Вурэчуайвенч; 7 – породы верхней части разреза массива Вурэчуайвенч. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 1. Нормализующие факторы (McDonough and Sun, 1995).

1,2,3 – мезократовые среднезернистые нориты, энстатит-плаггиоклазовые кумулаты; 4,5,6 – мезократовые среднезернистые габбронориты, амфиболизированные и сосюритизированные; 7 – габбропегматит плаггиоклаз-амфибол-кварцевого состава; 8,10 – среднезернистые лейко- мезократовые габбронориты амфиболизированные и сосюритизированные, плаггиоклазовые кумулаты; 9,11,12 – мелкозернистые мезократовые габбронориты амфиболизированные и сосюритизированные, преимущественно авгит-энстатит-плаггиоклазовые кумулаты; 13 – мезократовый мелкозернистый габбронорит, амфиболизированный и сосюритизированный, с сульфидной и платинометальной минерализацией; 14 – лейкократовый мелко-среднезернистый габбронорит, амфиболизированный и сосюритизированный, с сульфидной и платинометальной минерализацией; 15 – лейкократовое крупнозернистое метагаббро, амфиболизированное и сосюритизированное; 16 – мезократовый крупнозернистый габбронорит, амфиболизированный и сосюритизированный с редкой сульфидной вкрапленностью; 17, 18, 19 – мезократовые мелкозернистые габбронориты, амфиболизированные и сосюритизированные.

Рис. 1а демонстрирует нормированные спектры распределения РЗЭ в норитах массива Нюд-Поаз и в габброноритах приподошвенной части МВ. Образцы норитов массива Нюд-Поаз отобраны из коренных обнажений на юго-западном склоне г. Нюд, прилегающем с северо-запада к МВ. Данные образцы характеризуют верхнюю и среднюю части разреза массива Нюд-Поаз. Суммарное содержание РЗЭ для трех образцов норитов Нюда варьирует в узких пределах от 9,6 до 10,3 ppm. Нормированные спектры распределения показывают обогащение легкими РЗЭ и отчетливо выраженную положительную европиевую аномалию, связанную с фракционированием плагиоклаза. Образцы 5 и 6 отобраны из скальных выходов метагабброноритов в приподошвенной части МВ. Суммарное содержание РЗЭ в данных породах несколько выше по сравнению с норитами Нюда и составляет от 15,4 до 17,5 ppm. Характер нормированного распределения РЗЭ в целом сходен с таковым для норитов Нюда, европиевый максимум выражен немного слабее.

Особенный интерес вызывают образцы 4 и 7, которые отобраны из зоны развития мелких габбропегматитовых тел, залегающих среди среднезернистых метагабброноритов. Локальный участок развития габбропегматитовых тел наблюдается в скальных обнажениях в 10-15 м. выше по разрезу от предполагаемой подошвы МВ. Участок не имеет четких границ, протягивается приблизительно на 100 м согласно с общим простиранием массива, его мощность оценивается в 5-8 м по разрезу. Габбропегматитовые тела представляют собой овальные, вытянутые или жилородные образования, не имеющие резких границ с вмещающими их среднезернистыми метагабброноритами. Размер наиболее крупных тел не превышает 0,8 м в поперечнике. Габбропегматиты сложены плагиоклазом, кварцем, крупными кристаллами амфибола. Образец 4 представляет собой крупно-, гигантозернистый габбропегматит, а образец 7 – вмещающий габбропегматиты среднезернистый метагаббронорит. Как показывает рис. 1а, габбропегматит (обр. 4) обогащен РЗЭ, суммарное содержание которых в этом образце достигает 73,4 ppm. Это указывает на образование габбропегматита вследствие отжима интеркумулусной жидкости, обогащенной несовместимыми элементами. Вмещающий метагаббронорит (обр. 7) обеднен РЗЭ, их суммарное содержание в нем равно 9,3 ppm, что существенно меньше по сравнению с другими образцами из приподошвенной части МВ. Характер спектра распределения РЗЭ для габбропегматита изменяется – полностью исчезает европиевый максимум.

На рис.1б изображены нормированные спектры распределения РЗЭ в породах средней части разреза МВ. Средняя часть разреза МВ была изучена автором в пределах детального участка, где она представлена массивными, интенсивно измененными среднезернистыми габброноритами. В породах участка наблюдаются признаки слабо выраженной магматической расслоенности. Среди монотонных мезократовых метагабброноритов выделяются редкие тела различного размера, неправильной и линзовидной формы, сложенные более мелано- и лейкократовыми разновидностями. На данной площади присутствуют редкие зоны измененных крупнозернистых габброноритов с неравномернозернистой (такситовой) текстурой: среди мелкозернистых разновидностей габброноритов наблюдаются участки средне- и крупнозернистого сложения, в пределах которых размер зерен темноцветных минералов в длину достигает 2,5 см. В составе пород присутствуют небольшие зерна голубого кварца размером до 2-3 мм.

Ранее [Припачкин, Рундквист, 2008] отмечалось, что в юго-западной части МВ наблюдается двухъярусное строение расслоенной интрузии. Верхняя, более неоднородная часть разреза, включающая линзы метаанортозитов и метаноритов среди преобладающих метагабброноритов, содержит линзовидные тела с сульфидным и платинометальным оруденением. В нижней монотонной габброноритовой части разреза сульфидное и платинометальное оруденение не обнаружено. Две части разреза разделяются горизонтом,

где развиты слои мелкозернистого метагаббро. Верхняя и нижняя части интрузии с большой долей вероятности представляют собой продукты двух магматических импульсов, второй из которых был рудоносным. Тонкозернистые и неравномернозернистые разновидности габброноритов образовались в придонной части верхней магматической камеры. По данным [Иванченко и др., 2008] зона такситовых пород подстилает рудоносный горизонт МВ.

Суммарное содержание РЗЭ в породах средней части разреза составляет от 11,2 до 17,8 ppm. Разброс этих значений несколько больше, по сравнению с нижней его частью, что является отражением магматической расслоенности, проявленной в породах. Нормированные спектры распределения РЗЭ аналогичны описанным выше. Европейский максимум наиболее ярко выражен в лейкократовом метагаббонорите.

Нормированные спектры распределения РЗЭ в образцах мезократового мелкозернистого габбронорита (13) и лейкократового мелко-, среднезернистого габбронорита (14) с сульфидной и платинометальной минерализацией, отобранных непосредственно из взрывной канавы, вскрывающей рудное тело, показаны на рис. 1в. В общем стратиграфическом разрезе МВ рудный горизонт располагается выше зоны такситовых габброноритов и ниже зоны развития крупных линз метаанортозитов. Сумма РЗЭ в породах с платинометальным оруденением составляет 18,0-18,8 ppm.

На рис. 1г представлены нормированные спектры распределения РЗЭ в породах верхней части разреза МВ. Пробы были отобраны из коренных обнажений и взрывных канав. МВ в верхней части разреза сложен метагабброноритами, среди которых залегают мощные (до нескольких метров) линзовидные тела метаанортозитов. Суммарное содержание РЗЭ в метагабброноритах и метаанортозитах верхней части разреза МВ существенно выше, по сравнению с нижележащими породами и колеблется от 18,7 до 27,6 ppm. При этом характер спектров распределения РЗЭ остался постоянным.

Изучение распределения всего спектра редких элементов в породах МВ показывает, что все проанализированные породы относительно пиролита обогащены большинством несовместимых редких элементов. Наиболее выражены положительные аномалии Cs, Rb, Ba, Sr. Отрицательные аномалии Ta и Nb характерны для образцов из массива Нюд-Поаз и для пород приподошвенной и средней частей МВ. Габбропегматит приподошвенной части МВ обогащен большинством РЭ и РЗЭ, проявлены максимумы U и Th, а Sr аномалия отсутствует. По мере продвижения от подошвы МВ к его кровле, в породах постепенно накапливаются несовместимые элементы: Ta, Nb, Zr, Hf и РЗЭ.

Анализ данных по содержанию РЗЭ и РЭ и характера нормированных спектров их распределения в породах МВ показал, что от подошвы массива к его кровле суммарное содержание РЗЭ и РЭ закономерно нарастает. Общий рисунок нормированных спектров распределения РЗЭ сохраняется по всему разрезу МВ и повторяет таковой для пород Ньюда. Это свидетельствует о том, что родоначальный для МВ и массива Нюд-Поаз магматический расплав поступал из единого промежуточного очага. Отдельные магматические импульсы, последовательно заполнявшие магматические камеры, характеризовались постепенным слабым нарастанием общего содержания РЗЭ при сохранении относительных количеств отдельных элементов. Наблюдается прямая связь между суммарным количеством РЗЭ и положением данного образца в общем разрезе массива. Данная связь более значима, чем связь между содержанием РЗЭ и минеральным составом породы.

Геологические данные с большой долей вероятности указывают на то, что МВ сформировался из двух последовательных магматических импульсов. Кристаллизация в каждой из камер шла в условиях магматической дифференциации, с обогащением вышележащих слоев несовместимыми элементами. Платинометальный риф образовался в верхней камере МВ в 10-20 м выше по разрезу от ее придонной части. Рудоносные



образцы из платинометального рифа не выделяются из общего ряда пород ни по суммарным содержаниям РЗЭ, ни по характеру нормированных спектров распределения. Габбропегматиты МВ резко отличаются по рисунку нормированных спектров распределения РЗЭ от лейкократовых членов закономерной расслоенности.

Этот вопрос невозможно решить с помощью только геохимических исследований. И впоследствии эти исследования будут дополнены еще и изучением петрологических особенностей пород. Для того чтобы решить вопросы, поставленные в начале статьи.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-05-00061-а.*

#### *Литература:*

Иванченко В.Н., Давыдов П.С., Дедеев В.А., Кнауф В.В. Основные черты геологического строения месторождения Вуручайвенч // Международное сотрудничество и обмен опытом в геологическом изучении и разведке платинометалльных месторождений северной части Фенноскандинавии. Промежуточные результаты международного проекта KOLARCTIC INTERREG III A North – TACIS N KA-0197 «Стратегические минеральные ресурсы – основа устойчивого развития Севера» (Россия – Финляндия – Швеция). – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. – 2008. – С. 82-87.

Припачкин П.В., Рундквист Т.В. Геологическое строение и платиноносность юго-западной части массива предгорий Вурэчайвенч (Мончегорский комплекс, Кольский полуостров). // Руды и металлы. – 2008 – № 5. – С.61-68.

Расслоенные интрузии Мончегорского рудного района: петрология, оруденение, изотопия, глубинное строение. Часть 1. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2004. – 177 с.

McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth // Chemical Geology 120 (1995). – P. 223-253.

## **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПЕТРОГЕНЕЗИС РАННЕОРДОВИКСКИХ ГРАНИТОИДОВ ДЖИДИНСКОЙ ЗОНЫ (ЮГО-ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)**

Елбаев А.Л.

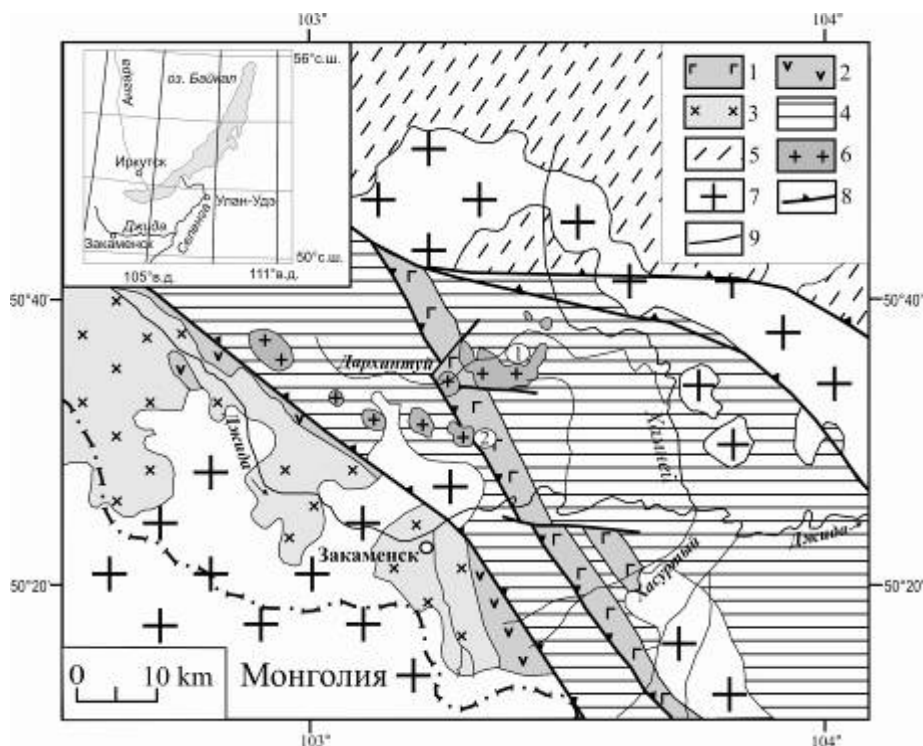
*ГИН СО РАН, Улан-Удэ, elbaev\_@mail.ru*

Результаты U-Pb и Ar-Ar исследований гранитоидов Дархинтуйского и Барунгольского массивов показали, что в Джидинской зоне палеозоид (ДЗП) проявился раннеордовикский гранитоидный магматизм. Гранитоиды данного типа, по результатам геолого-съёмочных работ, представлены в составе Лантойского и Сангино-Мылинского плутонов, а так же слагают ряд более мелких массивов: Верхнедархинтуйский, Верхнебарунгольский, Барунсальский и др. Геолого-петрологические исследования, показали, что гранитоиды образуют однофазные тела сложенные слабопорфировидными породами тоналитового состава и имеют общие петрологические особенности.

Формирование тоналит-трондьемитовых комплексов обычно связывают с субдукционными остановками, однако изотопный (U-Pb, Ar-Ar) возраст изученных тоналитов соответствует аккреционно-коллизийному этапу развития Алтае-Саянской складчатой области (510-450) млн. лет [Руднев, 2010]. Вместе с тем, как показывают исследования последних лет, образование ТТ магм может являться следствием утолщения и разогрева коры, связанных с аккреционно-коллизийными процессами [Barnes et al., 1996; Туркина, 2005].

Джидинская зона палеозоид Центрально-Азиатского складчатого пояса

рассматривается в качестве аккреционно-коллизийного орогена. В качестве основных элементов структуры орогена выделяют четыре типа структурно-вещественных комплекса: океанический, островодужный, окраинно-морской и коллизийный [Гордиенко и др., 2007]. В статье [Зорин и др., 2009] авторы, объединяют Хамардабанскую зону и северную часть Джидинской (океанический и окраинно-морской СВК) зоны и рассматривают их как единой задуговой бассейн, сопряженный с Джидинской островной дугой. Как показывают опубликованные работы, на сегодня нет единого мнения по истории развития региона. Однако в этих статьях коллизийно-аккреционный этап или коллизийный СВК в Джидинской зоне выделен на основании полученных возрастов гранитоидов Дархинтуйского и Барунгольского массивов. Хотя сами гранитоиды в полной мере не охарактеризованы.



**Рис. 1.** Схема расположения раннеордовикских тоналитовых массивов в структурах Джидинской зоны палеозой (Юго-Западное Забайкалье). 1 - офиолито-вый комплекс нерасчлененный; 2-3 - Джидинская островодужная система (V-C<sub>1</sub>): 2 - островодужный вулканогенный комплекс нерасчлененные; 3 - джидинский островодужный габбро-диоритовый комплекс; 4 - флишоидный комплекс задугового палеобассейна (C<sub>1-d</sub>); 5 - комплекс отложений Хамардабанского метаморфического террейна (PZ<sub>1</sub>); 6 - раннеордовикские массивы тоналитового состава; 7 - дабанский внутриплитный сиенит-граносиенитовый комплекс (γε PZ<sub>2-3</sub>); 8 - разломно-сдвиговые и надвиговые зоны; 9 - другие разломы. Массивы гранитоидов (цифры в кружках): 1 - Дархинтуйский; 2- Барунгольский.

Исследования посвящены обоснованию связи гранитоидов с коллизийными процессами, на основе геологических, изотопно-геохронологических и геохимических данных. Исследование направлено на выяснение причин и условий, необходимых для генерации тоналитовых расплавов в обстановке коллизии.

#### **Краткая геологическая характеристика строения массивов**

*Дархинтуйский массив* расположен в бассейне среднего течения руч. Дархинтуй, правого притока р. Хамней (левый приток р. Джиды) и имеет площадь около 50 км<sup>2</sup>. На современном эрозионном срезе этот массив имеет сложную «амёбообразную» форму. Он сложен главным образом слабопорфировидными мелко-среднезернистыми биотит-амфиболовыми тоналитами. Минеральный состав тоналитов: Pl – 60 %, Qtz – 20-25 %, Vt – 10-15 %, Amph – 5-10 %, Kfs - единичные зерна. Акцессорные минералы представлены

Zrn, Ap, Ttn, Mgt, иногда ортитом (здесь и далее использованы индексы минералов, по [Kretz, 1983]). Гранитоиды сопровождаются дайковой серией представленной амфибол-плагиоклазовыми порфиритами. В тоналитах встречаются меланократовые включения, которые представляют собой небольшие (5-25см) шаровидные и овальные обособления кварцево-диоритового состава. Подобные включения интерпретируются как инъекции более основной магмы в гранитоидный резервуар, либо как дезинтегрированные фрагменты ранних выплавов, округлая форма и отсутствие зон закалки указывают на их длительную транспортировку и эрозию. Такой состав включений и отсутствие слюдистых верхнекоровых ксенолитов свидетельствует о глубинных условиях выплавления тоналитов [Кузьмичев, 2004]. Дархинтуйский массив прорывает офиолитовый комплекс (V-Є<sub>1</sub>), а также терригенно-карбонатные флишеидные отложения джидинской свиты (Є<sub>1-2d</sub>). Контактное воздействие на вмещающие породы проявлены в мраморизации карбонатных пород, образовании разнообразных роговиков.

*Барунгольский массив* находится в бассейне нижнего течения руч. Барун-Гол (левый приток р. Джиды), севернее г. Закаменск и имеет овальную в плане форму. Площадь массива составляет около 30 км<sup>2</sup>. Барунгольский массив, также как и Дархинтуйский, прорывает офиолитовый комплекс (V-Є<sub>1</sub>) и терригенно-карбонатные отложения джидинской свиты (Є<sub>1-2d</sub>). Он представляет собой однофазную интрузию, сложенную светло-серыми слабопорфировидными среднезернистыми амфибол-биотитовыми тоналитами. Породообразующие минералы тоналитов представлены: Pl – 65 %, Qtz – 15-20%, Bt – 10 %, Amph – 8 %, Kfs – единичные зерна, а акцессорные: Ap, Ttn, Zrn. В эндоконтактной части массива распространены мелкозернистые слабопорфировидные амфиболовые тоналиты. В эндоконтактной (северо-восточной) части наблюдается большое количество ксенолитов вмещающих пород (джидинская свита). Контакты массива в основном резкие, четкие, крутопадающие в сторону вмещающих пород. Вмещающие породы изменены довольно слабо. Признаки контактовых преобразований обычно появляются в них только у самого контакта. Ширина контактового ореола не превышает 150-200 метров. Наиболее измененные породы представляют собой мраморизированные известняки и роговики. Текстура роговиков полосчатая, унаследованная от первоначальных осадочных образований.

#### **Петро-геохимическая характеристика гранитоидов**

По химическому составу гранитоиды Дархинтуйского и Барунгольского массивов однотипны и отвечают семейству гранодиоритов (SiO<sub>2</sub> = 64-68 %). На классификационной диаграмме *Ab-An-Or* точки состава гранитоидов располагаются в поле тоналитов. Они относятся к высокоглиноземистым (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 16-17 %) породам нормального ряда натровой серии (Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O = 3.17-3.52). По соотношению K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> соответствуют гранитоидам известково-щелочной серии. По мере увеличения кремнекислотности отмечается снижение содержаний Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, TiO<sub>2</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, увеличение Na<sub>2</sub>O и почти постоянное K<sub>2</sub>O. Для гранитоидов характерны пониженные концентрации большинства литофильных и редких элементов (K, Rb, Ti, Y, Nb, Zr, TPЗЭ), повышенные Sr, Cr, Ni. Тоналиты характеризуются фракционированным распределением PЗЭ ((La/Yb)<sub>N</sub> = 15.49-31.63), и отсутствием аномалии по Eu ((Eu/Eu\*)<sub>N</sub> = 0.82-1.14. В рамках общей петролого-геохимической систематики тоналиты Дархинтуйского и Барунгольского массивов, сопоставляются с гранитами I-типа [Chappell, White, 1974] на основании повышенных содержаний CaO и Sr и пониженных - K<sub>2</sub>O и Rb, характерных для I-гранитов в целом и в особенности для низкокалиевых их разновидностей. По содержанию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16.0-16.9 мас. %), Yb (0.47-0.94 г/т) и отношениям Sr/Y, (La/Yb)<sub>N</sub> они отвечают всем признакам тоналит-трондьемитовой высокоглиноземистой серии [Арт, 1978; Туркина, 2000].

Первичные отношения изотопов Sr в тоналитах изученных массивов составляет 0,7045, что соответствует корово-мантийным значениям. Тоналиты Дархинтуйского и

Барунгольского массивов имеют положительные или близкие к нулю величины  $\epsilon_{Nd}(T) = +1.2, +0.3, -0.5$ . Модельный возраст (0.99-1.1 млрд. лет) гранитоидов на 500-650 млн. лет превышает возраст их образования, что свидетельствует о формировании исходных расплавов при участии источников с длительной коровой предысторией.

### **Петрогенезис гранитоидов и возможные источники расплавов**

В современной литературе наиболее активно обсуждаются две модели формирования тоналит-грандьемитовых магм: кристаллизационная дифференциация базальтовой магмы и частичное плавление метабазитовых субстратов. Учитывая геологическое строение и состав изученных гранитоидных массивов (отсутствие габброидных и диоритовых разностей) и также специфику их петрохимического, геохимического составов, второй вариант представляется наиболее приемлемым. Экспериментальными исследованиями [Beard, Lofgren, 1991; Rapp, Watson, 1995; Winter, 1996] показано, что тоналит-грандьемитовые (ТТ) расплавы могут образовываться при частичном плавлении основных пород при широких РТ - параметрах ( $T = 700-1100$  °С,  $P = 3-35$  кбар) как при дегидратационном плавлении, так и с добавлением  $H_2O$ . При этом редкоземельный состав выплавов зависит от типа рестита, равновесного с ТТ расплавом при разных Р-Т условиях [Туркина, 2000]. Доказано [Rapp, Watson, 1995], что высокоглиноземистые ТТ формируются при  $P > 10-12$  кбар с образованием гранатсодержащего рестита, в то время как выплавления низкоглиноземистых ТТ происходит при  $P < 10$  кбар в равновесии с плагиоклаз содержащим реститом.

Гранитоиды Дархинтуйского и Барунгольского массивов относятся к высокоглиноземистому типу, а на диаграмме Yb-Eu [Туркина, 2000] их фигуративные точки лежат в области составов расплавов, равновесных с гранат-амфиболовыми (с низким содержанием граната) реститовыми парагенезисами. Деплетирование тяжелыми редкими землями и иттрием в той степени, которая наблюдается в изученных тоналитах, достижима при преобладании амфибола в рестите при незначительном содержании граната и  $\pm$  плагиоклаза. Такой состав рестита указывает, что выплавление первичного расплава происходило при  $P > 10$  кбар.

### **Выводы:**

1. Важным геологическим фактом является то, что изученные массивы приурочены и прорывают карбонатно-терригенные отложения джидинской свиты (рис.1), а субдукционные гранитоиды всегда пространственно и генетически связаны с островодужными вулканогенно-осадочными толщами.

2. Образование тоналитов Дархинтуйского ( $489 \pm 2$  млн. лет) и Барунгольского ( $477 \pm 7$  млн. лет, неопубликованные данные) массивов во времени связано с позднекембрийско-ордовикскими аккреционно-коллизийными событиями, проходившими в АССО, что доказывает коллизийную природу этих гранитоидов.

3. Изученные гранитоиды по распределению петрогенных и редких элементов сопоставимы с высокоглиноземистыми тоналит-грандьемитовыми комплексами или низкокальциевыми разностями I-гранитов. Для них характерны повышенные концентрации СаО и Sr, обеднение тяжелыми РЗЭ и Y, высокие  $(La/Yb)_N$  и Sr/Y отношения. Эти особенности свидетельствуют о формировании расплавов из метамагматических (метабазитовых) субстратов при давлении более 10 кбар, то есть в низах утолщенной при коллизии коры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОНЗ и СО РАН «Строение и формирование основных типов геологических структур подвижных поясов и платформ» (проект 9.1.) и РФФИ (проекты 08-05-00290, 07-05-92001).*

### *Литература:*

- Арт Дж.Г. Некоторые элементы-примеси в трондьемитах – их значение для выяснения генезиса магмы и палеотектонических условий // Трондьемиты, дациты и связанные с ними породы. – М.: Мир. – 1983. – С. 99-105.
- Гордиенко И.В., Филимонов А.В., Минина О.Р., Горнова М.А., Медведев А.Я., Климук В.С., Елбаев А.Л., Томуртоого О. Джидинская островодужная система Палеоазиатского океана: строение и основные этапы геодинамической эволюции в венде-палеозое // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48. – № 1. – С. 120-140.
- Зорин Ю.А., Склярков Е.В., Беличенко В.Г., Мазукабзов А.М. Механизмы развития системы островная дуга-задуговой бассейн и геодинамика Саяно-Байкальской складчатой области в позднем рифее-раннем палеозое // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – №3. – С. 209-226.
- Кузьмичев А.Б. Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. – М.: ПРОБЕЛ-2000, 2004. – 192 с.
- Руднев С.Н. Раннепалеозойский гранитоидный магматизм Алтае-Саянской складчатой области и Озерной зоны Западной Монголии: Автореф. дис. . . . докт. геол.-мин. наук. – Новосибирск. – 2010. – 32 с.
- Туркина О.М. Модельные геохимические типы тоналит-трондьемитовых расплавов и их природные эквиваленты // Геохимия. – 2000. – № 7. – С. 704-717.
- Туркина О.М. Протерозойские тоналиты и трондьемиты юго-западной окраины Сибирского кратона: изотопно-геохимические данные о нижнекоровых источниках и условиях образования расплавов в коллизионных обстановках // Петрология. – 2005. – Т. 13. – № 1. – С. 41-55.
- Barnes C.G., Petersen S.W., Kistler R.W. et al. Source and tectonic implication of tonalit-trondhjemite magmatism in the Klamath Mountains // Contrib. Mineral. Petrol. – 1996. – V. 123. – P. 40-60.
- Beard J.S., Lofgren G.E. Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstone and amphibolites at 1,3 and 6,9 kb // J. Petrol. – 1991. – V. 32. – P. 465-501.
- Chappell B.W., White A.J. Two contrasting granite types // Pacific Geol. – 1974. – V. 8. – P. 173-174.
- Rapp R.P., Watson E.B. Dehydration melting of metabasalt at 8-32 kbar: implications for continental growth and crustal-mantle recycling // J. Petrology. – 1995. – V. 36. – № 4. – P. 891-931.
- Kretz R. Symbols for rock forming minerals // Amer. Miner. – 1983. – V. 68. – P. 277-279.
- Martin H. Adakitic magmas: modern analogues of Archaean granitoids // Lithos. – 1999. – V. 46. – P. 411-429.
- Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, Oxford. – 1985.
- Winter K.T. An experimentally based model for the origin of tonalitic and trondhjemitic melts // Chem. Geol. – 1996. – V. 127. – P. 43-59.

## **ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД ИРГАЙНСКОЙ СВИТЫ И ОЛЕКМИНСКОГО ГРАНИТОИДНОГО КОМПЛЕКСА ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ**

Ильина Н.Н.

*ИГХ СО РАН, Иркутск*

В последнее время заметно возросло количество исследований, посвященных проблеме геодинамического моделирования процессов, которые протекали в палеозое в Центрально-Азиатском складчатом поясе в целом и в пределах Монголо-Охотского пояса (МОП) в частности, например [Парфенов и др., 2003]. Однако, до настоящего момента остаются нерассмотренными многие актуальные проблемы, ждущие своего решения. Одной из таких проблем является природа Монголо-Охотского палеоокеанического бассейна – возник ли этот палеоокеан активно, т.е. в результате раскола какого-то

континентального блока, или существовал пассивно, как уцелевший фрагмент Палео-Азиатского океана, открывавшегося в Палеопацифику. Исследования осадочных и магматических комплексов юго-восточной (в современных координатах) окраины Западно-Станового террейна МОП, включенного в складчатое обрамление Северо-Азиатского кратона не позднее раннего палеозоя позволяет в определенной степени подойти к решению этих вопросов. Для более полного представления о геодинамических процессах, происходивших в раннем-среднем палеозое в этом регионе, ключевое значение имеет изотопно-геохимическая интерпретация состава вулканогенно-осадочных образований иргайнской свиты Восточного Забайкалья, а также гранитоидов олекминского комплекса, прорывающих отложения этой свиты.

Иргайнская свита Восточного Забайкалья представляет собой вулканогенно-осадочную толщу, сложенную метабазами, метатерригенными породами и микрокварцитами, а ее возраст условно принят как рифейский [Геологическое строение..., 1997]. Отложения свиты сохранились фрагментарно в виде провесов кровли в обширных полях гранитоидов олекминского комплекса в междуречье рр. Куэнга и Шилка. Метабазиты представлены плагиоклаз-амфиболовыми сланцами, реже – практически мономинеральными амфиболитами. Геохимически эти породы отвечают умеренно титанистым субщелочным базальтам, точки их составов на диаграмме Ti/Y – Nb/Y располагаются между полями базальтов N-MORB и OIB, в наибольшей степени соответствуя базальтам E-MORB [Sun, McDonough, 1989], Спектр распределения REE умеренно обогащенный ( $La/Yb_{(N)} = 5,0-8,2$ ) при  $Eu/Eu^* = 0,91-1,49$ .

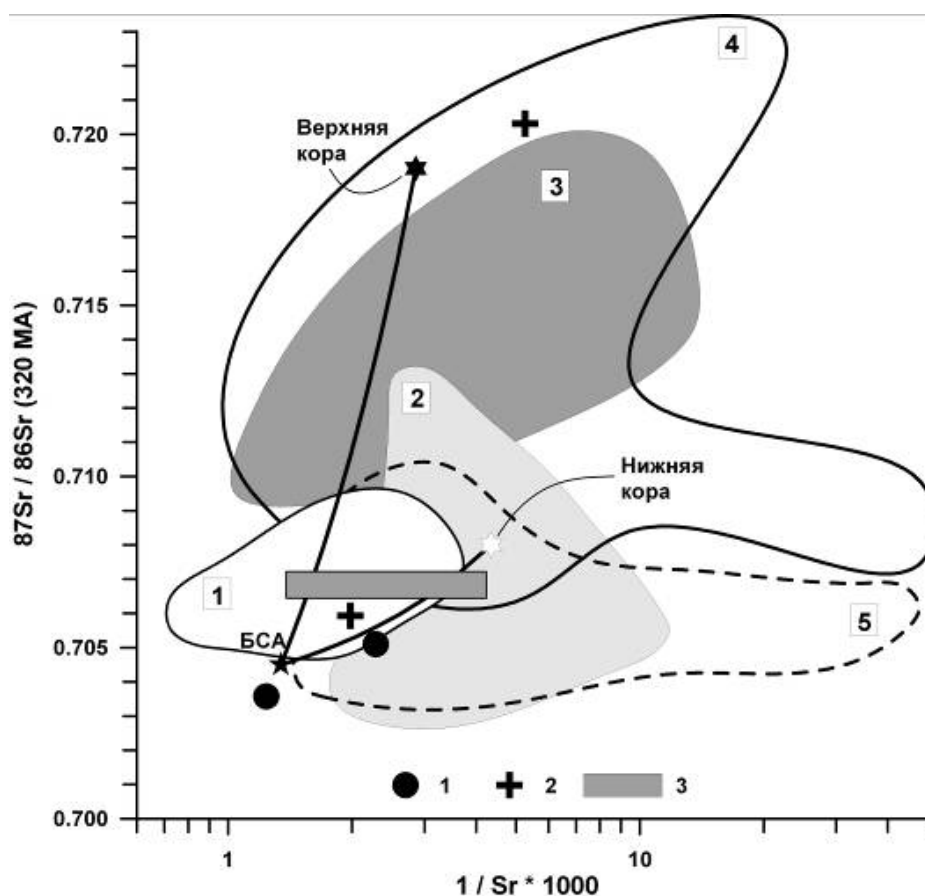
Современный изотопный состав Sr в метабазах можно охарактеризовать как умеренно обогащенный –  $^{87}Sr/^{86}Sr_{(изм)} = 0,70402-0,70567$ . Неопределенность возраста пород свиты делает невозможным точное определение величины  $^{87}Sr/^{86}Sr_{(0)}$ . Однако, опираясь на возраст прорывающих гранитов олекминского комплекса – 319 млн. лет, можно приблизиться к оценке этой величины –  $^{87}Sr/^{86}Sr(320Ma) = 0,70358-0,70501$ . Эти величины вполне соответствуют характеристикам базальтов E-MORB [Sun, McDonough, 1989], а также хорошо сопоставимы с изотопным составом Sr в метабазах Ононского террейна Монголо-Охотского складчатого пояса, представляющего собой среднепалеозойский аккреционный клин МОП.

Метатерригенные породы свиты представлены главным образом биотитовыми кристаллосланцами, для которых величины глиноземистого модуля ( $Al_2O_3/SiO_2$ ) лежат в пределах 0,15-0,22, что позволяет считать наиболее вероятным осадочным протолитом метаосадочных пород глинисто-кремнистые сланцы. Среди них могут быть выделены как существенно натровые ( $K_2O/Na_2O = 0,2-0,5$ ), так и существенно калиевые ( $K_2O/Na_2O = 1,9-2,4$ ). При этом степень дифференцированности спектра REE в метаосадках обоих типов близка:  $La/Yb_{(N)} = 12,2$  в натровых и  $La/Yb_{(N)} = 8,2$  – в калиевых.

Уровень накопления K, Rb, Ba в натровом типе осадков существенно ниже, чем в калиевом. При этом, мультикомпонентная диаграмма составов метаосадочных пород свиты свидетельствует о систематически более низких уровнях содержания большинства микроэлементов по сравнению со средним составом верхней континентальной коры. Изотопный состав Sr в метаосадках также контрастен: в натровом низкорубидиевом типе пород величина  $^{87}Sr/^{86}Sr(320Ma) = 0,70593$ , тогда как в калиевом высокорубидиевом –  $^{87}Sr/^{86}Sr(320Ma) = 0,72031$ , что может быть объяснено с позиций существенных различий в природе источников сноса осадочного вещества в бассейн седиментации. Натровый тип осадков, обладающий при этом и высокими содержаниями  $Al_2O_3 (> 14,0 \%)$  и  $CaO (> 2,5 \%)$ , мог формироваться при участии вулканогенного материала, поступающего с активной континентальной окраины. Этот вывод подтверждается и тем, что для большинства составов осадков иргайнской свиты, в первую очередь – натровых, с помощью дискриминационных диаграмм [Bhatia, 1983] в качестве геодинамической обстановки

формирования реконструируется активная континентальная окраина.

Калиевый тип осадков ( $Al_2O_3 < 12,5 \%$ ,  $CaO < 1,0 \%$ ) должен был формироваться при размыве зрелой континентальной коры, сложенной преимущественно гранитоидами существенно калиевой специфики, обогащенных радиогенным стронцием. Кроме того, следует учитывать и возможную высокую степень химического выветривания осадочного материала. Этот процесс за счет более высокой устойчивости к химическому выветриванию калиевого полевого шпата по сравнению с плагиоклазом, приводит к росту Rb/Sr отношения в продуктах выветривания [Фор, 1989], что определяет более высокий рост величины  $^{87}Sr/^{86}Sr$  с течением времени.



**Рис.1.** Зависимость величины  $^{87}Sr/^{86}Sr$  (320МА) от обратного содержания стронция для пород иргаинской свиты и гранитов олекминского комплекса: 1 – метабазиты; 2 – метатерригенные породы; 3 – область составов гранитов олекминского комплекса. Полями оконтурены составы: 1 – гранулитов ЦАСП; 2 – осадочных пород современных активных континентальных окраин; 3 – осадочных пород современных пассивных континентальных окраин; 4 – осадочных пород террейнов аккреционной призмы Монголо-Охотского пояса; 5 – базитов из аккреционной призмы Монголо-Охотского пояса; БСА – средний состав внутриплитного базальта Северной Азии [Ярмолук, Коваленко, 2000]; процессы смешения основного мантийного вещества с веществом верхней и нижней континентальной коры намечены линиями смешения БСА-верхняя кора и БСА-нижняя кора соответственно.

Отложения иргаинской свиты прорываются гранитоидами олекминского комплекса, породы которого широко развиты вдоль юго-восточного края Западно-Становой структурно-формационной зоны Восточного Забайкалья [Геологическое строение..., 1997, Казимировский и др., 2002] или Западно-Станового террейна Монголо-Охотского пояса [Парфенов и др., 2003]. Возрастные рамки и «объем» олекминского комплекса является предметом дискуссии [Геологическое строение..., 1997, Казимировский и др., 2002]. В настоящее время очевидно, что среди обширных батолитообразных массивов известково-щелочных палингенных гранитоидов, маркирующих южную границу Западно-Станового

террейна МОП, вполне надежно выявляются породы двух возрастных рубежей – раннепалеозойского (476-431 млн. лет) и позднепалеозойского (343-318 млн. лет) [Казимировский и др., 2002]. Раннекарбонные граниты выявлены в пределах Алеурского хребта Восточного Забайкалья (междуречье рр. Куэнга и Шилка), для которых получена Rb-Sr изохронная датировка с параметрами  $319 \pm 12$  млн. лет,  $I(0)Sr = 0,70685 \pm 11$ , СКВО = 0,3. Низкая величина  $I(0)Sr$  свидетельствует о том, что первичным субстратом для них могли являться вулканогенно-осадочные образования активной окраины Палеосибирского континента, погруженные на глубину гранитообразования (рис. 1). Геохимические особенности гранитоидов не противоречат этому заключению, отвечая характеристикам синколлизийных или островодужных гранитов [Pearce, 1984].

Таким образом, изотопно-геохимические особенности пород иргаинской свиты свидетельствуют о том, что подобная вулканогенно-осадочная ассоциация могла возникнуть в аккреционном клине, формировавшемся в раннем – среднем палеозое вдоль активной юго-восточной окраины Западно-Станового террейна МОП, а возрастные и вещественные характеристики гранитоидов, развитых вдоль юго-восточной границы Западно-Станового террейна МОП не противоречат выводу об ее активном характере в раннем-среднем палеозое.

*Исследования выполнялись при финансовой поддержке грантов РФФИ 09-05-00772, 11-05-00925, 09-05-10008к, а также Интеграционных проектов СО РАН № 13 и №24.2.*

#### *Литература:*

- Геологическое строение Читинской области. Объяснительная записка к геологической карте масштаба 1:500 000. Чита. – 1997. – 239 с.
- Казимировский М.Э., Сандмирова Г.П., Банковская Э.В. Изотопная геохронология палеозойских гранитоидов Селенгино-Становой горной области // Геология и Геофизика. – 2002. – Т. 43. – № 11. – С. 973-989.
- Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И., и др. Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии // Тихоокеанская геология. – 2003. – № 6. – С. 7-41.
- Фор Г. Основы изотопной геологии. – М.: Мир. – 1989. – 590 с.
- Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Кузьмин М.И. Северо-Азиатский суперплюм в фанерозое: магматизм и глубинная геодинамика // Геотектоника. – 2000. – № 5. – С. 3-29.
- Bhatia M.R. Plate tectonics and geochemical composition of sandstones // J. Geol. – 1983. – V. 91. – № 6. – P. 611-627.
- Pearce J.A. Harris N.B.W., Tindle A.G. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks // J. Petrol. – 1984. – V. 25. – P. 956-983.
- Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Magmatism in Ocean Basins. Geol. Soc. London Spec. Publ. – 1989. – V. 42, P. 313-346.

## **СУЩЕСТВУЮЩИЕ ОЦЕНКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ УДАЧНАЯ-ВОСТОЧНАЯ**

Калашникова Т.В.

Научный руководитель – внс Костровицкий С.И.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, Kalashnikova@igc.irk.ru*

Кимберлитовая трубка Удачная находится в Далдыно-Алакитском районе Якутской кимберлитовой провинции. Она была открыта 15 июня 1955 г. отрядом В.Н. Щукина



[Харьков и др., 1997]. Предварительная разведка трубки Удачная до 400 м была закончена в 1960 г. и подтвердила ее высокую алмазоносность и промышленное значение. Уникальность трубки в том, что она состоит из двух сопряженных тел, которые образовались не одновременно. Большинство геологов считают, что Западное тело сформировалось на несколько миллионов лет раньше Восточного. Установлена сложная природа трубок и многофазный процесс их внедрения, который прослеживается при анализе внутреннего строения тела. Породы тел отличаются по ряду признаков – в кимберлитах Восточного тела отмечаются меньшая степень измененности процессами серпентинизации, меньшее содержание ксенолитов осадочных пород и повышенное содержание мантийных ксенолитов. В Восточном теле также отмечается большее содержание  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$  и меньшее содержание  $CaO$ ,  $CO_2$  и  $K_2O$ , чем в Западном.

Геологическое положение, минеральный состав, химический состав пород отдельных тел трубки Удачная достаточно хорошо изучены [Илупин и др., 1990; Харьков и др., 1991; Зинчук и др., 1993]. После разработки методов геотермобарометрии на материале образцов из данной трубки неоднократно проводились определения Т-Р условий формирования, результаты которых связывались с известными экспериментальными данными по синтезу алмазов.

Существуют прямые и косвенные методы определения Т-Р условий формирования минералов. К прямым методам относятся такие, как декрипитация и гомогенизация жидких и газовой-жидких включений. Однако использование данных методик ограничено для кимберлитов, испытавших интенсивное, по-существу повсеместное изменение в результате гидротермально метасоматических вторичных процессов. К косвенным методам относятся расчеты, использующие различные зависимости конституционных свойств минералов, а также химического состава совместно кристаллизующихся минералов от температуры и давления. Первые геотермометры были созданы на основе экспериментальных данных по определению коэффициентов распределения элементов в процессе кристаллизации определенных минералов [Перчук, 1973; Перчук, Рябчиков, 1976]. Для пород ультраосновного и основного состава (к которым относятся кимберлиты) используются следующие пары минералов [Симаков, 2003]:

- Гранат – клинопироксен (распределение Fe-Mg)
- Оливин – пироксен (распределение Fe-Mg)
- Гранат-оливин (распределение Fe-Mg и Ca)
- Клинопироксен-ортопироксен (реакция сольвуса Ca-Mg)
- Геобарометр ортопироксен-гранат (содержание алюминия в пироксене).

В качестве геобарометров используются свойства, имеющие зависимость от давления (например, распределение магний - кальций в гранате и структурное распределение алюминия в пироксене). Разновидностью геотермометров являются изотопные геотермометры, основанные на особенностях фракционирования стабильных изотопов между фазами от температуры. В настоящее время опубликовано более 150 различных геотермометров и геобарометров. Однако расхождения могут достигать сотен градусов и десятков килобар, что объясняется взаимной несогласованностью термодинамических свойств минеральных твердых растворов и распределением отдельных элементов (так как минеральные реакции в различной степени чувствительны к изменению температуры и давления), а также некорректностью методик, описывающих мультикомпонентные растворы. Менакер И.Г. выделяет для основных пород 4 группы минералогических термометров: оливиновые, двупироксеновые, пироксен-шпинелевые и пироксен-гранатовые. Одними из самых популярных геотермобарометров являются двупироксеновые, использующие распределение Ca и Mg по эквивалентным позициям пироксенов, либо фазовые равновесия в модельной системе  $CaO-MgO-SiO_2$ . Примерами использования этих геотермометров являются работы: Wells, 1977; Kretz, 1982; Lindsley

and Andersen, 1983; Brey and Kohler, 1990; Mercier, 1980 [Менакер, 1993]. К этой же группе можно отнести мономинеральный термометр – Nimis and Taylor, 2000.

При определении термодинамических параметров расплава на начальных стадиях формирования кимберлитов используется макро-мегакристная ассоциация (как наиболее первичные образования из расплава). Также используются мантийные ксенолиты – для определения параметров верхней мантии. Можно предположить, что параметры их формирования являются близкими.

**Таблица 1.** Термодинамические параметры образования ксенолитов из трубки Удачная-Восточная (по литературным данным)

Источник	Разновидность ксенолитов	Температура T, °C	Давление P, кбар	Ассоциация (термометр)
Милашев В.А. и Третьякова Ю.В., 2003 (среднее)	Перидотиты Пироксениты Эклогиты	990 1134 994	50 85 34	Оливин-гранат-пироксен Орто-клинопироксен-гранат Гранат-клино-ортопироксен
Maуа Kamenetsky, 2005	Гранатовый перидотит Оливин-I Оливин-II Оливин-III	1000 1125-1150 960-1100 650	50-60 45-50 45-50 1	Мономинеральный клинопироксеновый (Nimis and Taylor, 2000)
Агашев М.А., 2009	Деформированный перидотит	1250-1400	56-70	Гранат-пироксен (Brey and Kohler, 1990)
Соловьева Л.В., 1994	Деформированные лерцолиты Зернистые гранатовые лерцолиты Шпинелевые лерцолиты Пироксениты Вебстериты	1130-1302 558-868 848-850 896-672 649-500	55-70 14-41 30-37 47-28 28-16	Пироксен-пироксен (Finnerty and Boyd, 1984)

В трубке Удачная наиболее распространенными разновидностями мантийных ксенолитов являются катаклазированные гранатовые лерцолиты, а также зернистые лерцолиты и гарцбургиты [Соловьева, 1994; Зинчук и др., 1993]. Шпинелевые лерцолиты находятся в подчиненном количестве. Из первичных минералов сохраняются гранат, хромит и пикроильменит, оливин и пироксены превращаются в агрегат серпентина и хлоритоподобного минерала. В перидотитах часто отмечается реакция оливина с пиропом. Отмечается, что количество гранатовых перидотитов составляет приблизительно 15-20 % от общего числа, подавляющее большинство (около 80 %) относится к лерцолитам. Похиленко Н.П. [Похиленко, 2007] предполагает, что пироп-хромшпинелевые перидотиты образовывались во время реакции гранатизации перидотитов в интервале глубин 60-170 км. Пироповые перидотиты развивались на глубинах 65-220 км, где давления были достаточными для завершения реакции гранатизации.

Л.В. Соловьевой [1994] были оценены термодинамические параметры образования ксенолитов различных типов и построен петрологический разрез трубки Удачная. Для расчета температуры использовалась кривая сольвуса пироксена (Finnerty and Boyd, 1984), для расчета давления использовалась зависимость содержания  $Al_2O_3$  в пироксене. В качестве образцов были взяты деформированные лерцолиты, зернистые гранатовые и шпинелевые лерцолиты, а также пироксениты и вебстериты. При этом разновидностью с наиболее высокими термодинамическими параметрами образования являются деформированные

лерцолиты. Зернистые гранатые лерцолиты из гарцбургит-лерцолитовой серии имеют существенно более низкие параметры. Шпинель-гранатые лерцолиты показывают близкие величины. Гранатые пироксениты демонстрируют еще более низкие величины. Для пироксенитов и вебстеритов определены самые низкие значения термодинамических параметров из выборки. Соотнесение давлений образования ксенолитов и геофизических данных позволило построить разрез трубки Удачная. Нижнему слою пониженных скоростей (170-150 км) отвечают деформированные лерцолиты. Слою пироксенитов соответствует слой 142-177 км. К глубинам 40-85 км приурочена большая часть пироксенитов и вебстеритов.

Некоторые литературные данные по термодинамическим параметрам образования ксенолитов трубки Удачная приведены в табл. 1.

Таким образом, можно отметить, что использование различных геотермометров приводит к разным значениям термодинамических параметров образования одних и тех же пород, которые могут отличаться до 200 °С. Наиболее глубинные параметры образования характерны для деформированных лерцолитов.

Нами проведена (табл. 1.) оценка термодинамических параметров образования нескольких образцов включений клинопироксена в оливине трубки Удачная [Костровицкий, 1986]. Параметры образования рассчитывались по мономинеральному клинопироксеновому термометру (Nimis and Taylor, 2000).

Результаты расчетов и химические анализы приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Химические анализы включений пироксена в оливине и рассчитанные термодинамические параметры образования.

	Температура T, °С	Давление P, кбар	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO
D-17	<b>1349</b>	<b>58.9</b>	57.32	0.12	2.14	1.05	3.39	18.46	16.72
D-16	<b>1226</b>	<b>58</b>	56.94	0.26	1.42	1.35	2.71	17.73	19.23
D-14	<b>1217</b>	<b>56.8</b>	56.86	0.14	2.06	1.37	2.44	17.52	18.52
D-19-1	<b>1214</b>	<b>63.9</b>	56.07	0.25	1.41	1.19	2.73	18.17	19.43
D-19-2	<b>1212</b>	<b>67.4</b>	55.28	0.27	1.33	1.16	2.83	18.19	19.47
D-4	<b>896</b>	<b>41.9</b>	55.89	0.16	1.44	2.78	1.98	15.54	20.7
D-5	<b>884</b>	<b>38</b>	54.7	0.16	1.62	2.17	2.86	15.38	21.06
D-12	<b>808</b>	<b>53.9</b>	54.67	0.13	1.63	1.42	2.98	15.8	21.14
DI-4-8P	<b>522</b>	<b>33</b>	53.81	0.16	1.38	2.93	2.02	15.39	21.43

Значения термодинамических параметров, полученные для включений пироксена в макро-, мегакристаллах оливина, соответствуют различным глубинам образования и различным стадиям внедрения кимберлитов. Большая часть образцов сформировалась на больших глубинах (более 170 км). При анализе таблицы прослеживаются следующие тенденции: при уменьшении глубины кристаллизации пироксенов и связанным с подъемом магмы снижением температуры отмечается уменьшение содержания магния и железа, увеличение содержания кальция и хрома. Таким образом, образование представленных образцов оливиновых макро-, мегакристаллов трубки Удачная происходило на глубинах 150-200 км.

Сложность исследований заключается в том, что кимберлиты неизбежно были изменены вторичными процессами, преимущественно метасоматического, а затем гидротермального характера: серпентинизацией, карбонатизацией, хлоритизацией. Вторичные процессы также влияли на перераспределение элементов в породе. Обменные реакции между сосуществующими минералами могут заметно изменить минеральный состав тел. Соответственно, применение известных геотермометров может дать искаженные результаты. Поэтому необходимо учитывать степень измененности породы вторичными

процессами. В данном случае Удачная-Восточная представляет пример трубки, которая незначительно изменена процессами серпентинизации и позволяет добиться большей точности при определении Т-Р условий формирования.

Следует отметить, что при определении температуры образования минералов, кроме вышеперечисленных способов, можно использовать следующие температурные реперы: точки распада твердых растворов отдельных минералов (например, пикроильменитов), температуры существования несмешивающихся жидкостей и другие точки конституционных трансформаций в минералах.

#### *Литература:*

Агашев А.М. Геохимическая эволюция пород основания литосферной мантии по результатам изучения ксенолитов деформированных перидотитов из кимберлитов трубки Удачная / А.М. Агашев, Н.П. Похиленко, Ю.В. Черепанова, А.В. Головин. – ДАН. – 2010. – Т. 432. – № 4 – С. 510-513.

Зинчук Н.Н., Специус З.В., Зуенко В.В., Зуев В.М. Кимберлитовая трубка Удачная. Вещественный состав и условия формирования. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского Университета. – 1993. – 147 с.

Костровицкий С.И. Геохимические особенности минералов кимберлитов. – Новосибирск: Наука. – 1986.

Менакер И.Г. Геотермобарометрия ультраосновных пород. – Новосибирск: ВО Наука, 1993. – 121 с.

Милашев В.А., Третьякова Ю.В. Режим и факторы образования кимберлитов. – СПб: ЯНИГП ЦНИГРИ АК «АЛРОСА». – 2003. – 112 с.

Петрохимия кимберлитов. Сост.: А.Д. Харьков, В.В. Зуенко, Н.Н. Зинчук и др. / Мин-во геол. СССР, Центр. Науч.-исслед. Геол.-развед. Ин-т цветных и благородных металлов. Якутский ф-л. – М.: Недра. – 1991. – 304 с.

Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. – М.: Наука. – 1973. – 318 с.

Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. – М.: Недра. – 1976. – 287 с.

Похиленко Н.П., Малыгина Е.В. Неравновесные ассоциации в ксенолитах зернистых перидотитов кимберлитовой трубки Удачная// Кристаллохимия и кристалломорфология минералов [сб. ст.] – Новосибирск. – 2007. – С. 296-298.

Симаков С.К. Физико-химические условия образования алмазоносных пара-генезисов эклогитов в породах верхней мантии и земной коры. – Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 2003. – 187 с.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. – Новосибирск: Наука. – 1974. – 264 с.

Соловьева Л.В., Владимиров Б.М., Днепровская Л.В. и др. В кн.: Кимберлиты и кимберлитоподобные породы: Вещество верхней мантии под древними платформами. – Новосибирск: ВО Наука. – 1994. – 256 с.

Харьков А.Д., Зинчук Н.Н., Зуев В. М. История алмаза. – М.: Недра. – 1997. – 601 с.

## **НЕОАРХЕЙСКИЕ И ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИЕ МЕТАВУЛКАНИТЫ ГРАНУЛИТОВОЙ ФАЦИИ В ШАРЫЖАЛГАЙСКОМ КОМПЛЕКСЕ ПРИСАЯНСКОГО ВЫСТУПА ФУНДАМЕНТА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ**

Левицкий И.В.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, ilevit@igc.irk.ru*

1. Шарыжалгайский метаморфический комплекс расположен в Присяянском (Шарыжалгайском) краевом выступе фундамента Сибирской платформы и простирается

на протяжении 300 км в северо-западном направлении от южной части оз. Байкал до р. Ока. Он традиционно относится к образованиям гранулитовой фации и как считалось (Петрова, Левицкий, 1984 и др.) был сформирован в интервале от 2,9 до 1,8 млрд. лет. В нем доминируют дупироксеновые ( $\pm$  биотит, амфибол, кварц, магнетит) плагиосланцы и плагиогнейсы; встречаются метатерригенные гранат-биотитовые гнейсы; редко наблюдаются - мраморы и кварциты. Плагиосланцы и гнейсы подверглись ультраметаморфическим преобразованиям, продуктами которых являлись плагиоклазовые и калишпатовые мигматиты, автохтонные и аллохтонные граниты. В последнее время при петролого-геохимических и изотопно-геохронологических (Сальникова и др, 2007) исследованиях установлено два дискретных цикла проявления метаморфизма гранулитовой фации и наложенного ультраметаморфизма – неоархейский (2,56-2,65 млрд. лет) и палеопротерозойский (1,85-1,87 млрд. лет). Детальное их изучение позволило установить, что каждый из комплексов характеризуется четкими различиями в составе метавулканических протолитов и метатерригенных пород, обусловленных формированием в разных геодинамических обстановках. В тоже время неоархейские и палеопротерозойские метаморфические породы гранулитовой фации имеют близкие структурно-текстурные особенности и сходные по минеральному и вещественному составу продукты преобразований - развитые по ним мигматиты и граниты. Все это делало затруднительным выделение разновозрастных метаморфитов в шарыжалгайской серии без достаточного количества геохимических и геохронологических данных и способствовало тому, что продукты неоархейского и палеопротерозойского циклов гранулитового метаморфизма не подразделялись.

2. Изохимически метаморфизованные породы гранулитовой фации шарыжалгайского комплекса неопротерозойского цикла обнаружены в Иркутском и Жидойском блоках и представлены: биотит-дупироксеновыми плагиосланцами (реконструируются как высококальциевые субщелочные и субщелочные базальты), биотит-гиперстеновыми и биотитовыми плагиогнейсами (щелочные, субщелочные метаандезиты), реже – метатерригенными умеренноглиноземистыми биотит-гранатовыми (алевролиты, граувакки) и высокоглинозёмистыми (алевропелитовые аргиллиты) гнейсами, метагаббро-анортозитами, кальцитовыми мраморами. Биотит-дупироксеновые плагиосланцы и плагиогнейсы, биотитовые и биотит-гиперстеновые плагиогнейсы, мелкозернистые гиперстеновые плагиогнейсы (эндербиты-1), биотитовые ортогнейсы образуют пластовые и линзовидные тела, обособления разной формы, переслаивающиеся с пластами метатерригенных гранат-биотитовых и биотитовых плагиогнейсов; маломощных слоев диопсидовых кальцифиров, кварцитов и высокоглиноземистых гнейсов. Все эти породы подверглись ультраметаморфическим преобразованиям с формированием плагиоклазовых и калишпатовых мигматитов и гранитов, средне- и крупнозернистых эндербитов, чарнокитоидов и пегматитов, которые содержат включения всех описанных выше пород. Возраст гранит-пегматитов и пегматитов секущих метаморфические породы, отражающий завершение этапа ультраметаморфизма соответственно составляет –  $2562 \pm 20$  млн. лет и  $2557 \pm 28$  млн. лет.

В выше отмеченных метаморфических породах, обнаружены секущие тела габбро, габбро-анортозитов, микрогаббро, возраст которых составляет  $2649 \pm 6$  млн. лет (Сальникова и др., 2007). Метагабброиды встречаются в виде будин размерами 1 x 2 м (до десяти метров). По структурно-текстурным особенностям среди них выделяются: 1) меланократовые среднезернистые рассланцованные метагаббро (моноклинный пироксен + ромбический пироксен + плагиоклаз  $\leftarrow \pm$  амфибол + биотит); 2) мезолитовые среднезернистые метагаббро-анортозиты (плагиоклаз + моноклинный пироксен + ромбический пироксен  $\leftarrow \pm$  амфибол + биотит); 3) массивные мелкозернистые микрометагаббро (плагиоклаз + моноклинный пироксен + ромбический пироксен

+рудный). Во многих случаях, последние, по минеральному составу и структурно-текстурным особенностям близки к палеопротерозойским двупироксеновым плагиосланцам. Совместное присутствие метагаббро и метагаббро-анортозитов в единых телах, вариации в минеральном составе свидетельствует о том, что они слагали единые расслоенные тела, которые ранее не отмечались в шарыжалгайской серии.

**Таблица 1.** Средний химический (мас.%) и редкоэлементный (г/т) состав пород.

№№ выб	1 (2)	2(3)	3(2)	4 (3)	5 (3)	6(4)	7(3)	8(6)	9(10)	10 (3)
SiO <sub>2</sub>	50,60	48,42	49,83	54,66	54,60	57,80	56,78	50,8	51,13	62,06
TiO <sub>2</sub>	2,43	1,10	1,08	1,17	1,24	0,82	1,37	1,71	1,15	0,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,92	17,73	13,26	20,12	17,34	15,23	17,01	12,8	13,92	15,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3(общ)</sub>	12,8	12,34	10,36	5,00	10,26	8,99	9,84	16,1	13,26	7,11
MgO	3,21	3,86	8,86	2,04	3,10	4,48	2,32	5,38	6,71	3,17
CaO	6,07	8,11	8,41	4,47	6,67	6,23	5,68	9,57	10,22	6,18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,53	0,79	0,88	0,32	0,48	0,64	0,51	0,16	0,09	0,18
K <sub>2</sub> O	3,89	2,84	4,25	3,30	1,19	2,03	1,38	0,51	0,6	0,67
Na <sub>2</sub> O	4,14	3,29	1,01	5,79	4,24	2,87	4,46	2,52	2,37	3,75
Rb	58	47	184	121	24	62	25	4	8	9
Ba	1900	1266	992	768	436	1636	427	199	153	310
Sr	830	1391	773	440	506	728	367	183	136,1	296
La	110	174	147	46	74	94	62	10	10	25
Ce	210	350	304	91	142	151	140	29	29	41
Nd	110	143	134	41	67	69	56	15	9	13
Yb	8,0	3,6	1,7	1,3	2,8	4,0	1,5	2,9	7,4	1,8
Y	60,0	144,7	22,5	18,5	47,2	36,1	20,2	30	36	14
Zr	250	331	422	1005	182	220	270	96	62	167
Pb	20	9	13	13	15	9	10	2,6	2,9	6
Cr	5	34	447	9	2	220	33	101	157	72
V	150	192	186	70	130	175	110	355	341	150
Ni	22	20	208	29	22	90	25	71	85,3	56
Co	28	24	39	16	24	23	23	40	53	23
Mg#	33	38	63	36	23	33	19	39	49	31

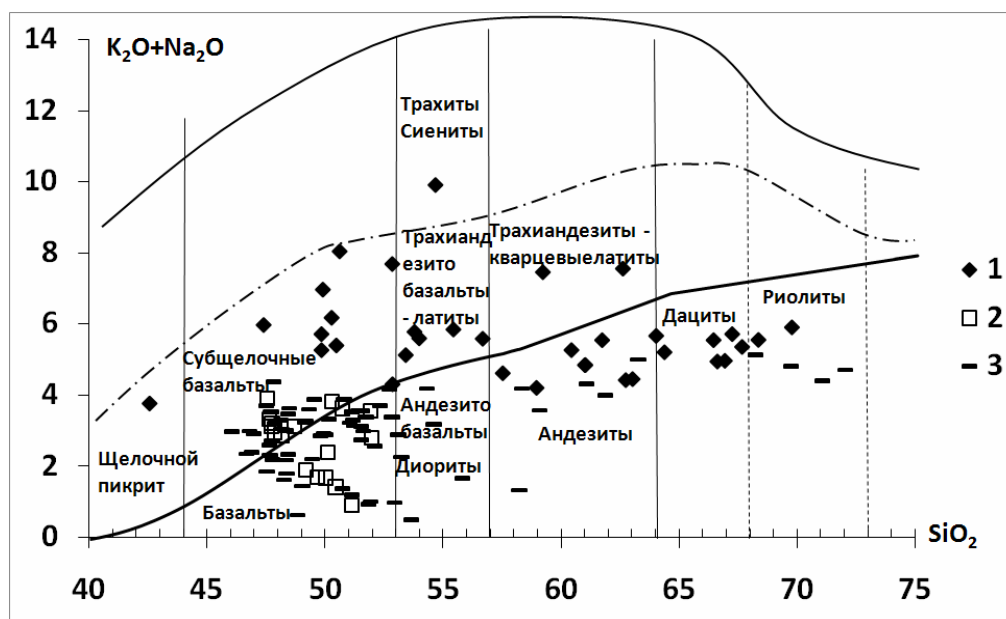
Примечание. 1-7 - Неоархейские породы: биотит-двупироксеновые плагиосланцы (1 - Иркутного и 2- Жидойского блоков); 3 - 4 – биотитовые ортогнейсы – калиевые (3) и натрий-калиевые (4); 5-6 – биотит-двупироксеновые плагиогнейсы; 7– биотит-гиперстеновые плагиогнейсы – эндербиты; 8-10 палеопротерозойские породы: 8- двупироксеновые плагиосланцы ; 9 двупироксеновые с биотитом и амфиболом плагиосланцы; 10 - двупироксеновые плагиогнейсы с биотитом.

Среди метаморфических пород палеопротерозойского цикла преобладают двупироксеновые плагиосланцы (метатолетовые базальты) и плагиогнейсы (метаандезиты и метаандезитбазальты), в меньшей степени развиты метатерригенные биотитовые (метапелиты, граувакки), биотит-гранатовые (метааркозы) плагиогнейсы, совсем редко - доломитовые мраморы, кварциты. Данные свидетельствуют о их формировании в троговой супраструктуре обстановок или океанических островов, или островодужной с возрастом 2,3-2,4 млрд. лет (Петрова, Левицкий, 1984).

Породы палеопротерозойского цикла регионального метаморфизма гранулитовой фации и продукты их преобразований полно охарактеризованы ранее (Петрова, Левицкий, 1984) и, поэтому, основное внимание уделено неопротерозойским образованиям гранулитовой фации.

3. Среди неоархейских образований доминируют метаморфические породы среднего состава, представленные биотит-двупироксеновыми плагиогнейсами, реконструируемые

как латиты, высококальциевые андезиты, высококальциевые низкокремнистые андезиты (рис. 1, выб. 1; рис. 2, выб. 1). Меньше развиты основные породы - биотит-двупироксеновые плагиосланцы, реконструируемые как шошониты, абсарокиты, высококальциевые и высокоглиноземистые базальты; встречены щелочные пикриты. Отнесение этих пород к калиевым щелочным (субщелочным) сериям подтверждается их геохимическими характеристиками – низкой магнезиальностью пород (кроме биотитовых ортогнейсов), повышенными и варьирующими содержаниями  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ , Rb, Ba, Sr, Pb, LREE, Zr, V, умеренными и низкими концентрациями Yb, широко варьирующими количествами Y, Cr, Ni, Co (табл. 1). Для этих пород характерно резко фракционированное распределение REE, проявленное в крутых линиях наклона (рис. 3, выб. 1). Судя по пространственной совмещенности этих пород, близких геохимических характеристиках можно предполагать их принадлежность к калиевой субщелочной и субщелочной бимодальных сериях неархейского или, даже возможно, мезоархейского возрастов.

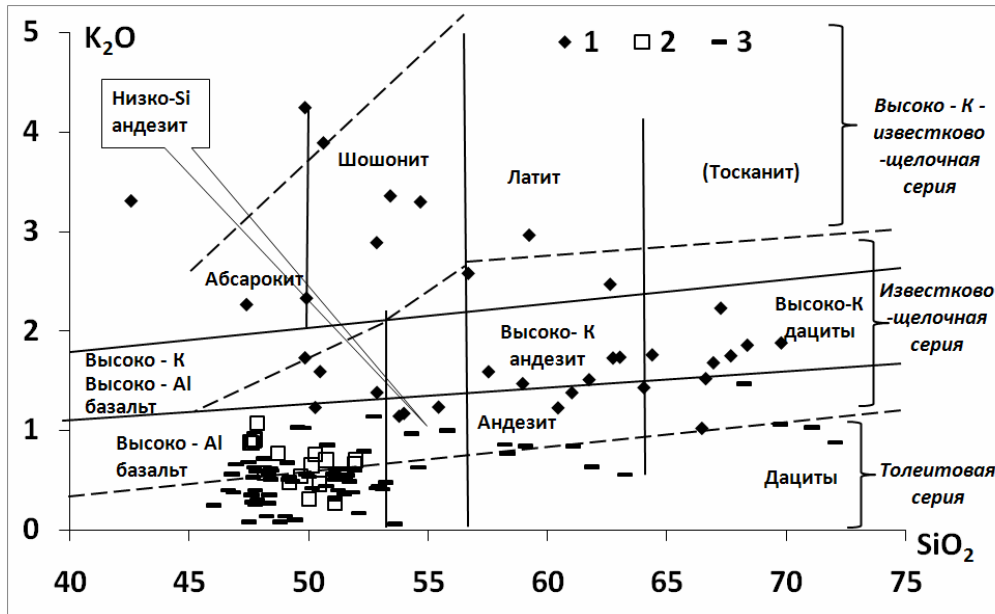


**Рис. 1.** Реконструкция составов метаморфических пород гранулитовой фации на диаграмме  $K_2O+Na_2O - SiO_2$ . 1 – неархейские метавулканыты; 2- неархейские метагабброиды; 3- палеопротерозойские метавулканыты.

Метагабброиды, несмотря на близкий с вышеописанными породами неархейский возраст формирования, отличаются от них более низкими содержаниями щелочей и калия (рис. 1-2, выб. 1-2), а также пологими линиями наклона на графиках распределения REE (рис. 3, выб. 1 и 2).

Среди палеопротерозойских пород гранулитовой фации доминируют основные двупироксеновые плагиосланцы в различных случаях с амфиболом, биотитом, кварцем, меньше развиты двупироксеновые и гиперстеновые плагиогнейсы. Двупироксеновые плагиосланцы и плагиогнейсы в различных случаях с биотитом, амфиболом, магнетитом по своим геохимическим характеристикам (табл. 1, выб. 8-9; табл. 1. выб. 10) отличаются от неархейских пород близкого минерального состава – биотит-двупироксеновых и биотит-двупироксеновых и биотит-гиперстеновых плагиогнейсов (табл. 1, выб. 5-7) более высокими содержаниями  $Fe_2O_3$ , CaO, V, Ni, более низкими Rb, Ba, Sr, La, Ce, Nd, Yb, Y, Zr, Pb. На диаграммах (рис. 1-2, выб. 3) они попадают в поле низкощелочных основных и кислых пород, по-видимому, образуя единую низкощелочную серию. Палеопротерозойские двупироксеновые плагиосланцы и плагиогнейсы реконструируются

как субщелочные базальты, базальты, андезитобазальты, андезиты, риолиты, дациты толеитовых серий (рис. 1, выб. 3; рис. 2, выб. 3). На графиках распределения REE линии палеопротерозойских метавулкаников гранулитовой фации расположены ниже линий неархейских гранулитов и имеют менее крутой наклон, чем неархейские породы (рис. 3, выб. 3).



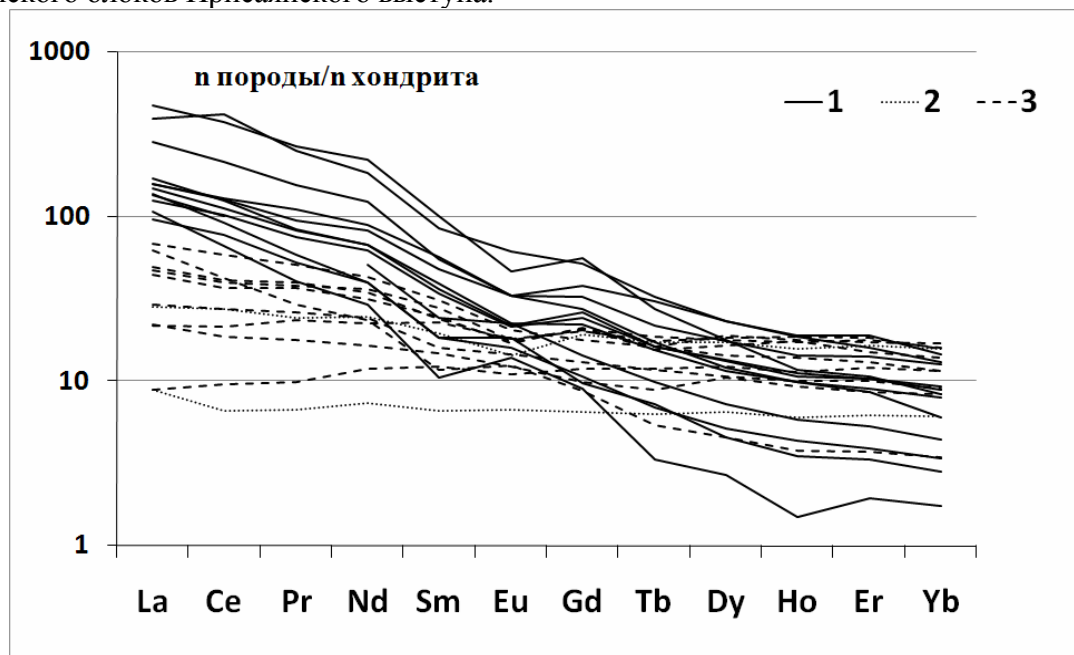
**Рис 2.** Реконструкция составов метаморфических пород гранулитовой фации на диаграмме  $K_2O+Na_2O - SiO_2$ . 1 – неархейские метавулканики; 2- неархейские метагабброиды; 3- палеопротерозойские метавулканики.

Таким образом, приведенные материалы свидетельствуют о существенных различиях в геохимической специфике пород гранулитового метаморфизма неархейского и палеопротерозойского цикла в пределах шарыжалгайского комплекса. Эти различия могут быть объяснены разными геодинамическими обстановками их формирования в раннем докембрии. Протолит неархейских основных-средних-кислых метавулканических пород формировался в обстановке активных континентальных окраин (с меньшей вероятностью - зрелых островных дуг), а палеопротерозойских - в обстановках островных дуг и океанических островов (Петрова, Левицкий, 1984). По-видимому, неархейские метавулканики - биотит-двупироксеновые плагиосланцы и плагиогнейсы, биотитовые и биотит-гиперстеновые плагиогнейсы, массивные мелкозернистые гиперстеновые плагиогнейсы (ранние эндербиты), биотитовые мелкозернистые ортогнейсы пространственно совмещены при коллизии и, представляют собой протолиты наиболее древних в комплексе высококалийных известково-щелочных и обычных известково-щелочных серий. Неархейские породы толеитовой серии в пределах шарыжалгайского комплекса развиты ограниченно, доминируя в образованиях только палеопротерозойского цикла.

Наиболее вероятным объяснением наблюдаемых в шарыжалгайском комплексе геологических взаимоотношений между неархейскими и палеопротерозойскими образованиями, является совмещение их при палеопротерозойской коллизии. Возможен и другой, менее вероятный, вариант – неархейский гранулитовый комплекс является инфраструктурой, на которой залегает супраструктурный палеопротерозойский чехол. В этом случае, в породах инфраструктуры должен проявиться повторный метаморфизм гранулитовой фации. Оба эти варианта являются рабочими и решение этих задач возможно при дальнейшем геохимическом и изотопно-геохронологическом изучении Жидойского и



Китойского блоков Присяянского выступа.



**Рис 3.** Диаграмма распределения REE в метаморфических породах гранулитовой фации. 1 – неоархейские метавулканыты; 2- неоархейские метагабброиды; 3- палеопротерозойские метавулканыты.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-05-00563.*

#### *Литература:*

Петрова З.И., Левицкий В.И. Петрология и геохимия гранулитовых комплексов Прибайкалья. – Новосибирск: Наука. – 1984. – 200 с.

Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Левицкий В.И. и др. Возрастные рубежи высокотемпературного метаморфизма в кристаллических комплексах Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирской платформы: результаты U-Pb датирования единичных зерен циркона //Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2007. – Т 15. – № 4. – С. 3-19.

## **СРАВНЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАГИОКЛАЗОВЫХ ГРАНИТОИДОВ АВЕРИНСКОГО И РЕФТИНСКОГО КОМПЛЕКСОВ (ВОСТОЧНАЯ ЗОНА СРЕДНЕГО УРАЛА)**

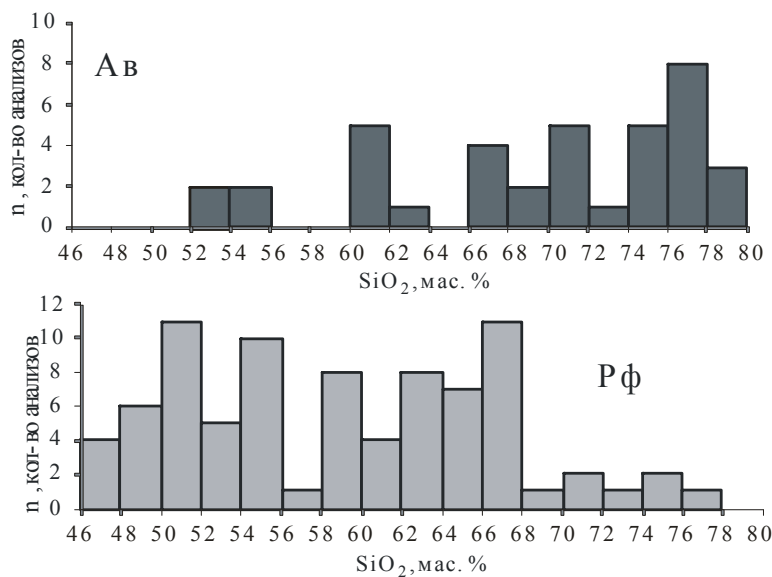
Лобова Е.В.

*ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, lobova@igg.uran.ru*

Вопрос о сравнении рефтинского габбро-тоналитового и аверинского диорит-

трондьемитово комплексов возник в результате того, что в легенде к геологической карте масштаба 1:200 000 листа О-41-XXVI Среднеуральская серия [Шалагинов, Стефановский, 1998] они оказались объединены в единый рефтинский тоналит-диорит-плагиогранитовый комплекс. Ранее они выделялись в самостоятельные комплексы [Корреляция..., 1991].

Изначально аверинский комплекс был выделены в качестве тоналит-трондьемитового [Корреляция..., 1991] или диорит-трондьемитового [Ведерников, Смирнов, 1997] комплекса. По данным региональных геологических исследований в составе комплекса преобладают малокалиевые плагиоклазовые гранитоиды (трондьемиты), в резко подчиненном количестве присутствуют тоналиты, кварцевые диориты, диориты (не более 10 % от всего объема пород) и габбро (менее 1 %). Положение пород комплекса в зоне крупного разрывного разрушения, ограничивающего Восточно-Уральскую зону с запада, обусловило интенсивный дислокационный метаморфизм, который сопровождается разнообразными метасоматическими изменениями: мусковитизацией, серицитизацией, калишпатизацией или альбитизацией. Характер и степень метаморфических преобразований пород сильно меняются, иногда на относительно небольшом расстоянии. Породы, сохранившие реликты исходных структур, встречаются редко, но и в них первичные минералы практически целиком замещены метаморфическими. Слабоизмененные гранитоиды встречаются исключительно редко. Преобладают глубокометаморфизованные разновидности – бластомилониты, сланцы и амфиболиты.



**Рис.1** .Гистограмма распространения пород: Ав – породы аверинского комплекса, Pф – породы рефтинского комплекса.

Рефтинский габбро-тоналитовый комплекс слагает основную часть рефтинского габбро-гранитоидного массива. Среди пород первой фазы комплекса преобладают габбро, диориты с подчинённым количеством кварцевых диоритов, породы второй фазы представлены преимущественно роговообманковыми гранодиоритами (тоналитами), с подчинённым количеством плагиогранитов и кварцевых диоритов [Смирнов, 1981].

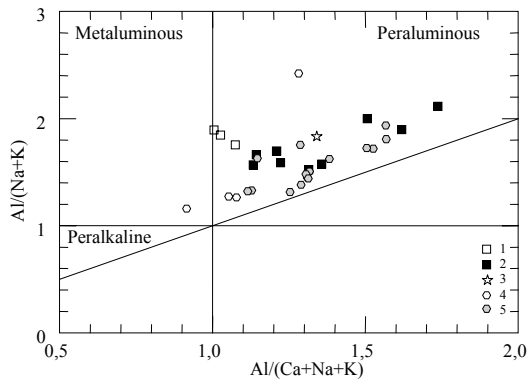
Комплексы значительно отличаются по распространению слагающих их пород (рис. 1).

Отчётливо видно, что аверинский комплекс сложен преимущественно трондьемитами и кварцевыми диоритами и диоритами. В рефтинском комплексе преобладают габбро и тоналиты, а также диориты и кварцевые диориты, кислые породы играют резко подчинённую роль.

Для сравнения были выбраны плагиоклазовые гранитоиды.

Плагиоклазовые гранитоиды аверинского комплекса представлены кварц-плагиоклазовыми породами – трондьемитами, они содержат: 69.04-78.53 % SiO<sub>2</sub>, 10.29-15.99 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.15-3.97 % FeO<sub>общ</sub>, 0.46-3.12 % MgO, 0.27-2.18 % CaO, 0.25-2.22 % K<sub>2</sub>O и 3.10-5.82 % Na<sub>2</sub>O. Нормативное содержание минералов варьирует в следующих количествах: кварц 30-49 %, анортит 1-10 %, альбит 28-51 %, ортоклаз 2-14 %. Железистость ( $f = (Fe^{2+} + Fe^{3+}) / (Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mg)$ ) составляет от 0.42 до 0.67, в среднем (по 7 анализам)  $f_{cp} = 0.55$ .

Плагиоклазовые гранитоиды рефтинского комплекса содержат: 68.82-76.12 % SiO<sub>2</sub>, 11.72-14.71 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.41-4.76 % FeO<sub>общ</sub>, 0.18-1.21 % MgO, 0.91-3.68 % CaO, 0.16-0.74 % K<sub>2</sub>O и 3.34-5.93 % Na<sub>2</sub>O. Нормативное содержание минералов варьирует в следующих количествах: кварц 32-48 %, анортит 4-18 %, альбит 30-52 %, ортоклаз 1-15 %. Железистость  $f$  варьирует от 0.61 до 0.90, в среднем (по 24 анализам)  $f_{cp} = 0.71$ .



**Рис.2.** Диаграмма соотношения  $A/CNK-A/NK$  [Maniar, Piccoli, 1989] в плагиоклазовых гранитоидах аверинского и рефтинского комплексов: 1 – плагиоклазовые гранитоиды рефтинского комплекса (Рф), 2 – плагиоклазовые гранитоиды (трондьемиты) аверинского комплекса (Ав), 3 – проба РФ-41, 4 – лейкоплагиограниты РФ, 5 – лейкотрондьемиты Ав.

Из общего состава рефтинских пород выделяется проба РФ-41, характеризующаяся повышенным содержанием K<sub>2</sub>O до 2.46 % и пониженным содержанием FeO<sub>общ</sub> 1.77 %, содержание нормативного ортоклаза в ней также повышено и составляет 16 %. Железистость в ней понижена и находится на уровне аверинских плагиогранитов  $f = 0.42$ .

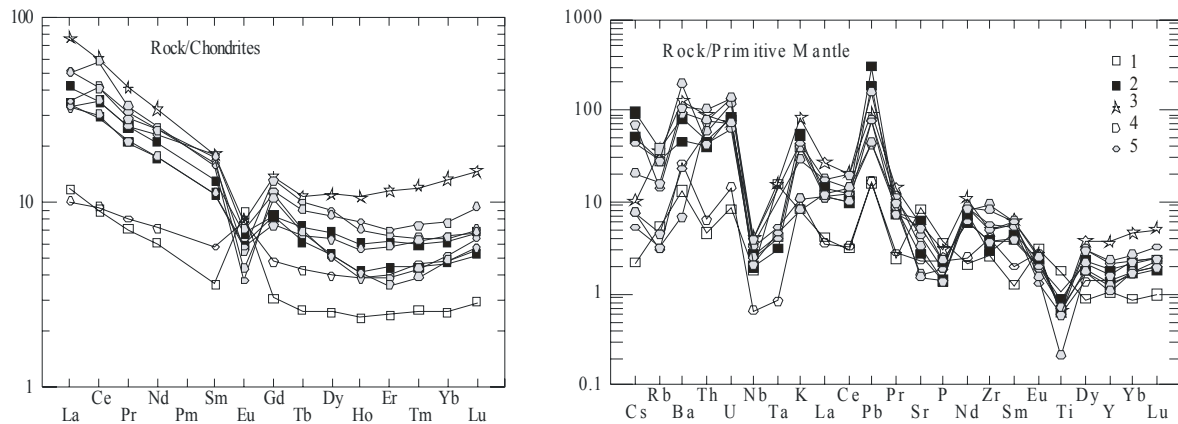
Основными отличиями плагиоклазовых гранитоидов являются содержание K<sub>2</sub>O и CaO, железистость, и индекс насыщенности алюминием. Рефтинские породы характеризуются более высокими содержаниями CaO от 0.91 до 3.68 % ( $CaO_{cp} = 2.23$ ), пониженными содержаниями K<sub>2</sub>O 0.16-0.74 % ( $K_2O_{cp} = 0.36$ ), повышенной железистостью  $f_{cp} = 0.71$ . Для аверинских пород по сравнению с рефтинскими наоборот характерно более низкое содержание CaO от 0.27 до 2.18 % ( $CaO_{cp} = 1.00$ ), повышенное содержание K<sub>2</sub>O 0.25-2.22 % ( $K_2O_{cp} = 0.91$ ) и пониженная железистость  $f_{cp} = 0.55$ .

На диаграмме Маниара и Пикколи [Maniar, Piccoli, 1989] (рис. 2.) отчетливо видна разница в индексе насыщенности алюминием ( $ASI = Al / (Ca + Na + K)$ ): в рефтинских он составляет ( $ASI = 0.92-1.28$ ), тогда как в аверинских он более высокий ( $ASI = 1.11-1.73$ ).

Кроме того, отличия наблюдаются по содержанию РЗЭ и характеру спектров распределения при нормировании на хондрит и примитивную мантию (рис. 3.). Сумма РЗЭ в аверинских породах варьирует от 44 до 64 ppm, в рефтинских она понижена и составляет не более 20 ppm, исключением является проба измененного плагиогранита рефтинского комплекса (РФ-41) сумма РЗЭ в ней значительно повышена и составляет 89 ppm. Породы обоих комплексов характеризуются преобладанием лёгких лантаноидов над тяжёлыми (рис. 3.), в аверинских трондьемитах  $(La/Yb)_n = 5.1...9.0$ , в рефтинских породах понижено и составляет  $(La/Yb)_n = 2.1...4.6$ , за исключением пробы РФ-41 в которой  $(La/Yb)_n = 5.8$ . Отличительной особенностью также является характер Eu аномалии, в аверинских трондьемитах проявлена отрицательная аномалия  $((Eu/Eu^*)_N = 0.04...0.14)$ , в рефтинских положительная  $((Eu/Eu^*)_N = 0.59...1.61)$ , за исключением пробы РФ-41 в

которой проявлена отрицательная аномалий  $((Eu/Eu^*)_N - 0.06)$ .

Таким образом, на основании имеющихся различий в петрогеохимическом составе плагиоклазовых гранитоидов обоих комплексов можно сделать вывод о невозможности объединения их в единый плутонический комплекс.



**Рис.3.** Распределение редких и редкоземельных элементов плагиоклазовых гранитоидов аверинского и рефтинского комплексов (нормированные на хондрит [Sun, McDonough, 1989] и примитивную мантию [Sun, McDonough, 1989]), 1-5: тоже что и на рис. 2.

#### Литература:

Ведерников В.В., Смирнов В.Н. Новые данные по геологии и магматизму Шиловско-Коневского района (восточный склон Среднего Урала) // Магматизм, метаморфизм и глубинное строение Урала. Тезисы докладов VI Уральского петрографического совещания. Ч. 1. – Екатеринбург: УрО РАН. – 1997. – С. 136-138.

Корреляция магматических комплексов Среднего Урала. Свердловск: УрО АН СССР. – 1991. – 76 с.

Смирнов В.Н. Габбро-гранитоидные серии Восточной зоны Урала // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 259. – № 6. – С. 1453-1457.

Шалагинов В.В., Стефановский В.В. Легенда Среднеуральской серии Государственной геологической карты Российской Федерации масштаба 1:200 000 (второе изд.). – Екатеринбург. – 1998. – 132 с.

Sun, S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Magmatism in the oceanic basalts (Saunders A.D., Norry M.J. Eds) // Geol. Soc. Spec. Publ. – 1989. – № 42. – P. 313-345.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ REE В ПИРОКСЕНАХ И АМФИБОЛАХ ИЗ ЭКЛОГИТОВ С-З ЧАСТИ БЕЛОМОРСКОГО ПОДВИЖНОГО ПОЯСА

Мельник А.Е.<sup>1</sup>, Березин А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>СПГГИ (ТУ), Санкт-Петербург, meliks1@yandex.ru

<sup>2</sup>ИГГД РАН, Санкт-Петербург, berezin-geo@yandex.ru

В 2009 г. в Енском сегменте Беломорского подвижного пояса (БПП) в пределах месторождения керамических пегматитов Куру-Ваара, где ТТ-гнейсы с заключенными в них телами эклогитов секутся многочисленными пегматитовыми жилами, проводились

детальные геологические работы. Для исследований были отобраны наименее измененные Grt-Cpx породы двух типов: 1) массивные эклогиты, состоящие из порфиробластов граната в среднезернистой матрице омфацита, замещенного симплектитом клинопироксена и плагиоклаза, в которых вокруг порфиробластов граната наблюдаются амфибол-плагиоклазовые каймы (обр. 46); 2) эклогитоподобные крупнозернистые прослои (мощностью до 20 см), гранат-авгитового с амфиболом состава, из высокомагнезиальных метаультрабазитов (обр. 21).

Характер распределения REE и редких элементов в клинопироксенах и амфиболах из эклогитов исследовался на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (ЯФ ФТИАН).

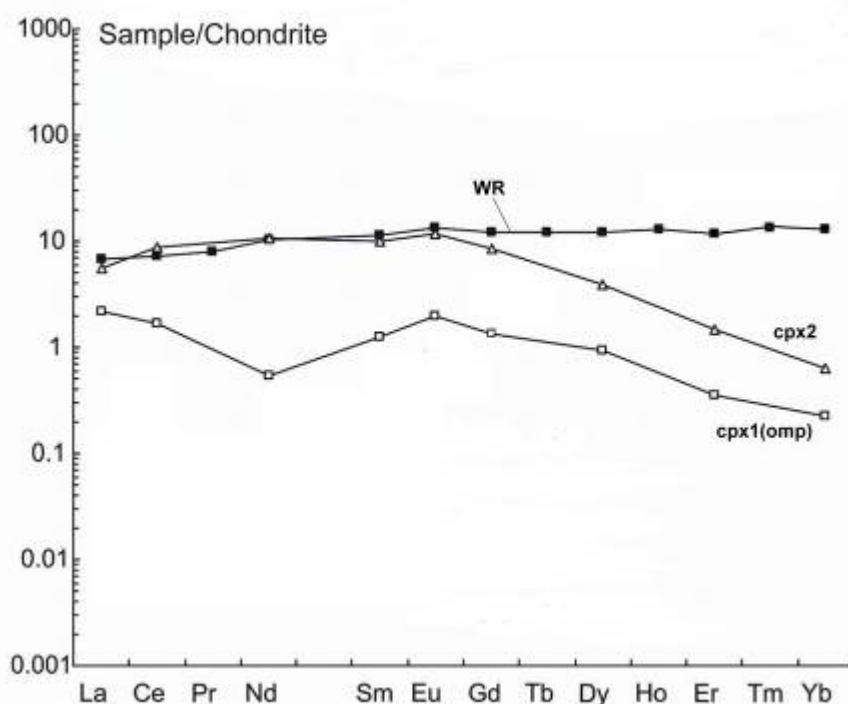
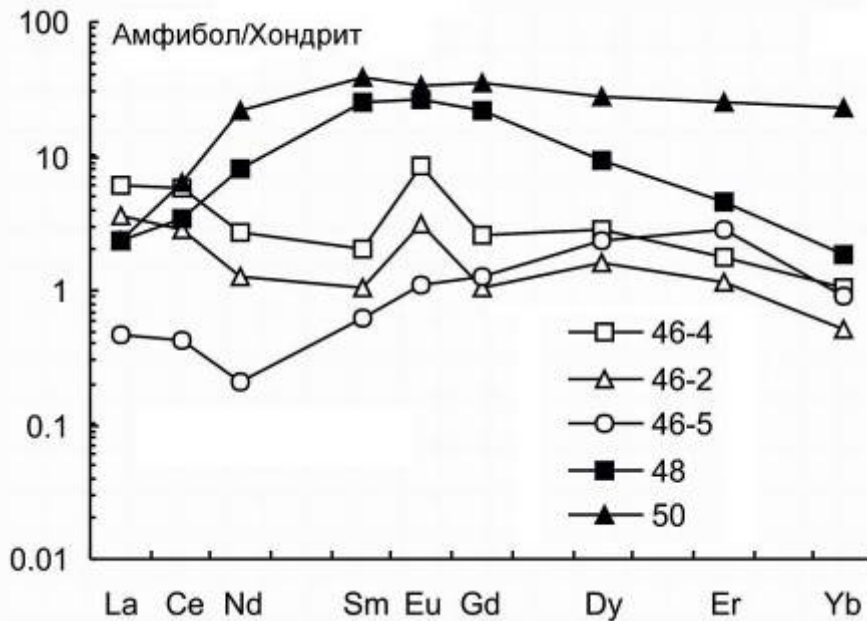


Рис. 1. Спектры распределения REE в клинопироксенах из эклогитов и породе в целом (обр. 46).

В эклогитах по базитам (обр. 46) метаморфический клинопироксен представлен двумя генерациями: ранней, сохранившейся в реликтах, и поздней генерацией - в симплектитовых сростках с плагиоклазом и, реже, с плагиоклазом и роговой обманкой. Первичный клинопироксен содержит до 28 % и более жадеитового (Jd) минала, характеризуется  $\#mg$  0.87-0.88. Вторичный клинопироксен содержит не более 9 % Jd при той же магнезиальности; несколько увеличивается содержание Ti, Nb, Y. Дефицит этих элементов в первичном клинопироксене объясняется совместной кристаллизацией с рутилом (минералом-концентратором Ti и Nb) и гранатом (Y). Для первичного клинопироксена характерна положительная Eu-аномалия ( $Eu/Eu^*$  до 1.54), свидетельствующая о кристаллизации в отсутствие плагиоклаза [Скублов, 2005]. Содержание REE в первичном клинопироксене не превышает 4 ppm, уровень накопления легких и тяжелых REE ниже хондритового (рис. 1). Такая характеристика распределения REE не характерна для магматических клинопироксенов [Леснов, 2007], но наблюдается у Jd-содержащих метаморфических клинопироксенов, возникающих при эклогитизации габброидов [Tribuzio et al., 1996] и для клинопироксенов из гранулитов [Скублов, Другова, 2004]. Клинопироксен из симплектитов отличается повышенным содержанием HREE (в разы) и LREE (на порядок) при отсутствии положительной Eu-аномалии (рис. 1).

Клинопироксен из эклогитоподобных Grt-Aug-клинопироксенитовых прослоев в метаультрабазитах (обр. 21) отличается более высокой магниальностью (#mg достигает 0.91), содержание Jd не превышает 6 %. Такое низкое содержание Jd может быть объяснено влиянием валового состава породы – метаультрабазита, в котором содержание Na и Al в несколько раз ниже, чем в эклогитизированном метабазите. Это же является причиной обогащения Sr клинопироксенов из метаультрабазитов. Повышенное содержание LREE и Sr связано с отсутствием их минералов-концентраторов (в основном, плагиоклаза).



**Рис. 2.** Спектры распределения REE в амфиболах из симплектитизированных Grt-Omp эклогитов района Куру-Ваары.

Амфиболы из эклогитов являются роговыми обманками ряда магниогорнбленд по классификации [Leake et al., 1997]. Наблюдается отчетливая тенденция значительного увеличения содержания всего спектра REE в амфиболах при развитии по массивным эклогитам (обр. 46) наложенных процессов – гранатизации (обр. 48) и амфиболизации (обр. 50) (рис. 2). Увеличение общего содержания REE в метаморфических роговых обманках является индикатором роста степени метаморфизма [Skublov, Drugova, 2003]. В данном случае нетипичные для амфиболов спектры распределения REE в роговых обманках из неизмененных эклогитов (обр. 46, рис. 2) отражают, как и составы Jd-содержащих клинопироксенов, совместную кристаллизацию с минералами-концентраторами LREE (группа эпидота, плагиоклаз) и HREE (гранат). Пониженное содержание Ti и Nb (< 1 ppm) в амфиболах из массивных эклогитов (обр. 46) является следствием совместной кристаллизации с рутилом. Четко выраженная положительная Eu-аномалия (Eu/Eu\* до 3.7) в первичных амфиболах из массивных эклогитов (обр. 46) указывает на кристаллизацию при отсутствии плагиоклаза.

Роговые обманки из эклогитоподобных Grt-клинопироксенитовых прослоев (обр. 21) образовались за счет клинопироксенов, на это указывает подобие спектров распределения REE при более высоком уровне распределения REE в амфиболах. Сохранение спектров распределения REE первичного, замещенного амфиболом, клинопироксена наблюдалось для высокобарических комплексов [Jahn et al., 2005].

### *Литература:*

Леснов Ф.П. Редкоземельные элементы в ультрамафитовых и мафитовых породах и их минералах. Кн. 1: Главные типы пород. Породообразующие минералы. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». – 2007. – 403 с.

Скублов С.Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. – СПб.: Наука. – 2005. – 147 с.

Скублов С.Г., Другова Г.М. Редкоземельные элементы в зональных метаморфических минералах // Геохимия. – 2004. – № 3. – С. 288-301.

Jahn B.-m., Liu X., Yui T.-F. et al. High-pressure/ultrahigh-pressure eclogites from the Hong'an Block, East-Central China: geochemical characterization, isotope disequilibrium and geochronological controversy // Contrib. Mineral. Petrol. – 2005. – V. 149. – P. 499-526.

Leake B.E. and 21 others. Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names // Can. Mineral. – 1997. – V. 35. – P. 219-246.

Skublov S., Drugova G. Patterns of trace-element distribution in calcic amphiboles as a function of metamorphic grade // Can. Mineral. – 2003. – V. 41. – P. 383-392.

Tribuzio R., Messiga B., Vannucci R., Bottazzi P. Rare earth element redistribution during high-pressure-low-temperature metamorphism in ophiolitic Fe-gabbros (Liguria, northwestern Italy): Implications for light REE mobility in subduction zones // Geology. – 1996. – V. 24. – P. 711-714.

## **СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПИРИТОВЫХ КОНКРЕЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК СЕДИМЕНТАЦИИ СРЕДНЕРУССКОГО ПАЛЕОМОЛЯ**

Николаева В.М., Королев Э.А., Шиловский О.П., Хамадиев Р.Х.

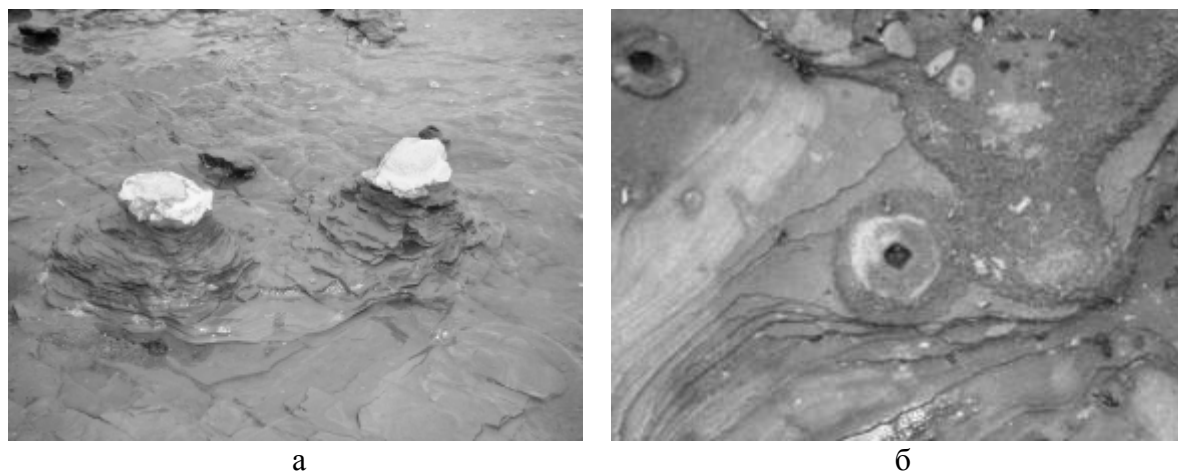
*КФУ, Казань, Edik.Korolev@ksu.ru*

Среднерусское море в юрский период занимало обширную область восточной окраины Русской платформы, соединяя Арктический бассейн и океан Тетис. Его отличительной особенностью являлось преобладание на большей части акватории явно выраженной аноксидной или близкой к таковой геохимической обстановки донных отложений. Лишь в прибрежных областях с активной гидродинамикой существовали оксидные условия седиментации. В соответствии с геохимическим районированием морского бассейна в различных зонах осадкообразования формировались своеобразные диагенетические минеральные ассоциации, основу которых составляли либо сульфидные, либо кислородные группы соединений. Лишь в локальных участках морского дна, в местах высачивания катагенных растворов, подобная закономерность была нарушена.

Один из таких участков был обнаружен у села Большие Тарханы, расположенного в западной части Республики Татарстан. Здесь в обнажениях правого берега реки Волги вскрываются мелководно-морские глинисто-терригенные отложения осксфордско-кимериджского возраста. В составе рассматриваемого осадочного комплекса преобладают зеленовато-серые глины с маломощными (до 1,0 м) прослойками светло-серых известковых алевролитов и песчаников со знаками волновой ряби. Исследования пород с помощью растрового электронного микроскопа (РЭММА-202М), оснащенного энергодисперсионным анализатором (ЭДАР), показало, что для каждой из них характерны

свои фоновые диагенетические минеральные ассоциации.

Для глин в пределах всего разреза типично высокое содержание пиритовых микроконкреций. В меньших количествах присутствует ромбоэдрический кальцит, игольчатые кристаллы гипса, тонкодисперсный ярозит. Совместное нахождение выше названных минеральных фаз указывает, что на момент накопления глинистого осадка в придонной части Среднерусского моря существовал переменный редокс-потенциал, что характерно для дизоксидной обстановки седиментации. Для терригенных пород типично высокое содержание аутигенного кальцита с примесью оксидов-гидрооксидов железа. Кислородсодержащие группы минералов свидетельствуют, что формирование песчаников и алевролитов происходило в условиях абсолютного преобладания окислительного потенциала характерного для оксидной обстановки седиментации. Таковы особенности регионального распределения диагенетических минеральных ассоциаций в отложениях рассматриваемого осадочного комплекса верхнеюрского возраста.



**Рис. 1.** Фотографии каналов высачивания сероводородсодержащих сипингов в глинистых (а) и песчаных (б) отложениях.

Помимо аутигенных минералов фонового литогенеза в породах разреза отмечаются области придонных палеовысачиваний сероводородных сипингов, ранее разгрузившихся в краевых частях Среднерусского палеоморя [Николаева, 2010]. Признаками высачиваний являются локально распространенные в глинистых и терригенных отложениях стратиформно залегающие осадочно-диагенетические пиритовые конкреции, образующими поле рудной минерализации площадью до 5,0 км<sup>2</sup>. В центральной части поля порода содержит от 30 до 60 штук сульфидных конкреций на каждый квадратный метр, по мере продвижения к периферии плотность сонахождения агрегатов постепенно уменьшается, вплоть до их полного исчезновения. В центральных частях пиритового поля в глинистых отложениях фиксируются конусовидные образования высотой до 30,0 см, которые в виде останцев выступают над размытыми волнами абразионными террасами (рис. 1а). Конусовидные останцы сложены частичками глинистых минералов исходной породы скрепленных многочисленными пиритовыми агрегатами. Последние, очевидно, придают прочность конструкциям, сохраняя их от размыва. В песчаниках наблюдаются менее выраженные зоны палеовысачиваний в виде небольших пиритовых конусов, вокруг которых фиксируются следы растекания сероводородсодержащих растворов (рис. 1б).

Пиритовые агрегаты, формирующиеся в различных геохимических обстановках литогенеза, дают возможность оценить особенности влияния окружающей среды на структурно-вещественные характеристики сульфидных новообразований. Учитывая это, были проведены оптико-микроскопические и электронно-микроскопические исследования аншлифов и поверхностей сколов осадочно-диагенетических пиритовых конкреций,



локализованных в глинах и песчаниках оксфордско-кимериджского яруса в зонах палеовысачиваний сероводородных сипингов.

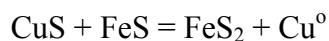
Изучение пиритовых конкреций, образующих стратиформные залежи в глинистых породах, показало, что все они характеризуются зональным строением. Их внутренняя часть сложена микрозернистым пиритом с включениями зерен кварца, а периферия – более крупными мелко-среднезернистыми шестоватыми агрегатами, в которых каждый индивид находится в параллельном сростании с другими. Внешняя оторочка (до 3,0 мм) выполняет функцию естественного структурного барьера, предохраняющего конкреции от воздействия внешней среды. Если в зоне развития относительно крупных кристаллов агрегаты имеют мономинеральный состав, то в центральных частях часто встречаются различные микровключения посторонних минеральных фаз.

Аутигенные минералы представлены в основном медно-никелевыми и железо-никелевыми новообразованиями. Медно-никелевые агрегаты образуют относительно крупные (до 100 мкм) включения в теле пиритовых конкреций. Согласно данным энергодисперсионного анализатора, в их составе медь составляет 60-70 %, никель – 15-25 %, железо – 10-15 %. По соотношению химических элементов они соответствуют группе интерметаллидов. Все агрегаты характеризуются чешуйчато-пластинчатым обликом, обусловленным наслаиванием друг на друга тонких Cu-Ni пластинок. В одних случаях пластинчатые образования находятся в плоско-параллельном сростании, в других – изгибаются, по форме напоминая древесные стружки. В последних отчетливо проявляются параллельные границы спайности индивидов, составляющих пластинки. На контакте с тонкозернистой пиритовой массой края пластинчатых агрегатов расщепляются. При этом каждый индивид трансформируется в тонкие дендритовидные образования, отделенные от соседних исходным минеральным веществом дисульфида железа. В ряде случаев на некотором расстоянии от сплошных границ пластинчатых агрегатов наблюдается новое сростание разросшихся дендритов. Таким образом, внутри медно-никелевых образований появляются незаполненные пустоты или округлые выемки на боковых поверхностях пластинок.

Железо-никелевые образования, согласно данным энергодисперсионного анализатора, сложены серой – 40 %, железом – 30 % и никелем – 25 %. По соотношению химических элементов они отвечают составу минерала пентландита  $(Fe,Ni)_9S_8$ . Пентландит образует микрозернистые агрегаты, развивающиеся по границам между более крупными пиритовыми кристаллами. Их морфология определяется особенностями расположения в агрегате зерен дисульфида железа. Чаще всего встречаются вытянутые, извилисто-изгибающиеся формы. Во всех случаях контакт пентландита с окружающими индивидами пирита резкий, ровный. Коррозионных взаимоотношений не наблюдается.

Морфология выше рассмотренных минеральных фаз свидетельствует об их возникновении внутри уже сформировавшихся конкреций. Следует напомнить, что диагенетические пиритовые конкреции проходят несколько стадий своего развития. Сначала биохемогенным путем образуется коллоидный сгусток, состоящий из моносulfида железа (FeS) и гидротроилита  $(Fe(HS)_2 \cdot nH_2O)$ . Последний, постепенно обезвоживаясь, так же трансформируется в FeS. С течением времени молекулы моносulfида захватывают атомы элементарной серы, переходя в более устойчивый дисульфид железа (FeS<sub>2</sub>). Реакция идет в соответствии с выигрышем энергии Гиббса  $\Delta G^0_f$ ,  $FeS = - 100,4 \text{ кДж/мол} \rightarrow \Delta G^0_f, FeS_2 = - 166,9 \text{ кДж/мол}$ .

По-видимому, на поздних стадиях преобразования метастабильных сульфидов железа в устойчивую пиритовую модификацию создаются условия для высвобождения из сульфидных фаз примесных ионов меди и никеля. Ниже приведенные значения энергии Гиббса для компонентов, участвующих в реакции выделения меди, показывают, что теоретически подобный процесс вполне может иметь место:



$$\Delta G_{f, \text{CuS}}^0 (-53,6 \text{ кДж/мол}) + \Delta G_{f, \text{FeS}}^0 (-100,4 \text{ кДж/мол}) = \Delta G_{f, \text{FeS}_2}^0 (-166,9 \text{ кДж/мол})$$

Для никеля аналогичная реакция не столь очевидна. Вероятно в природных условиях свою корректировку в значение  $\Delta G_{f, \text{NiS}}^0 = -79,5 \text{ кДж/мол}$  вносят структурные дефекты, понижающие устойчивость NiS в рассматриваемой системе.

В поровом пространстве конкреций медно-никелевые частицы постепенно сегрегировались в относительно крупные агрегаты. В процессе своего роста они захватывали свободное железо, образуя трехкомпонентные интерметаллические соединения. При наличии свободного резерва серы никель, являющейся сильным катализатором осаждения железа, связывался в пентландитовую фазу.

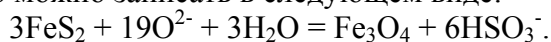
Пиритовые агрегаты, образующиеся в песчаниках окислительной геохимической фации Среднерусского палеоморя, отличаются от выше рассмотренных как по структуре, так и по составу, находящихся в них микроминеральных фаз. Все конкреции характеризуются однородной тонкозернистой структурой. Зерна пирита имеют ксеноморфную, либо гипидиаморфную форму. Для первых типичны выпукло-вогнутые контакты срастания, для вторых – прямые границы. Контакты между зернами подчеркиваются тонкой черной оторочкой органического вещества. Пиритовые агрегаты содержат многочисленные включения аллотигенного кварца, плагиоклазов и мусковита псаммитовой размерности. Обломочный материал распределен неравномерно, большая часть обломков сконцентрирована в слойках мощностью до 1,0 мм, которые согласуются с общей седиментационной слоистостью песчаников.

В зернистой массе пиритов присутствуют многочисленные вкрапления аутигенного магнетита. По морфологическим признакам можно выделить три разновидности минерала: 1) тонко-мелкозернистый магнетит изометричной или удлинённой формы; 2) пойкилитовые зерна магнетита; 3) прожилковый магнетит.

Первый представлен округлыми выделениями, которые метасоматически замещают исходный пирит агрегатов. В одних случаях магнетит развивается внутри пиритовых зерен, постепенно наследуя их облик, в других – на контактах соприкасающихся зерен FeS<sub>2</sub>. Часто центрами зарождения Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> являются зерна кварца. Вторые представлены более крупными кристаллами (0,25-0,5 мм) с фрагментарно развитыми габитусными формами. Контакт хорошо сформированных магнетитовых граней с пиритовыми зернами ровный. В местах соприкосновения пирита с не сформированными гранями минерала наблюдаются извилистые, неровные границы взаимопроникновения. Магнетит содержит пойкилитовые включения реликтов пирита. В отдельных участках агрегата, где развиты межзерновые трещинки раскрытостью ~ 0,01 мм отмечается прожилковая разновидность магнетита. Для него характерны удлинённый облик, резкие контакты с пиритом, наличие по границам с вмещающим агрегатом тонкой черной каймы органического вещества.

Структурные особенности пиритовых агрегатов и наличие аллотигенных зерен свидетельствуют, что в процессе их формирования минеральное вещество постоянно контактировало с внешней окружающей средой. Локальный подток сероводородсодержащих железистых растворов поддерживал рост конкреций, а разубоживание стимулировало перекристаллизацию пиритовых зерен. Диффундирование свободного кислорода в пиритовые агрегаты, где господствовала восстановительная среда, обеспечивало связывание части свободных ионов железа в магнетитовые зерна. Учитывая наличие у исходной и вторичной минеральной фазы общего катиона и близкий структурный мотив кристаллической решетки можно предполагать, что реакция протекала по эпитаксиальному механизму замещения. Кислород, соединяясь с железом, образовывал магнетитовую плоскую сетку, встроенную в структуру пирита. Постепенно

разрастаясь, магнетит метасоматически замещал исходный дисульфид железа, в ряде случаев наследуя облик первичной фазы. В трещинах, куда одновременно с ионами железа поступал и активный кислород, магнетит образовывал самостоятельные обособления, развивающиеся в соответствии с геометрическими особенностями пустотного пространства путем выпадения из раствора. В упрощенном виде доминирующую реакцию можно записать в следующем виде:



Таким образом, краткий анализ структурно-вещественных особенностей пиритовых конкреций показывает, что геохимические фации бассейна седиментации определяют строение осадочно-диагенетических агрегатов и состав образующихся в них аутигенных минеральных ассоциаций.

#### *Литература:*

Николаева В.М., Королев Э.А. Аутигенная пиритовая минерализация в юрских отложениях Среднерусского моря как признак придонных просачиваний глубинных флюидов // Материалы XVI молодежной научной школы «Металлогения древних и современных океанов – 2010. Рудоносность рифтовых и островодужных структур». – Миасс: ИМин УрО РАН. – 2010. – С. 279-282.

## **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УЛЬТРАБАЗИТ БАЗИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КАНСКОГО БЛОКА (В. САЯН)**

Радомская Т.А.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, glazunov@igc.irk.ru*

В Канском блоке ареалы ультрамафитов (более 300 тел) сосредоточены в вулканогенно-осадочной метаморфизованной толще Идарского прогиба, не выходя за его пределы. Согласно одной из схем разделения образований, формирующих Канскую глыбу [Ножкин, Смагин, 1988], вмещающими породами для многочисленных ультрамафитов являются гнейсы и амфиболиты двух структурно-вещественных комплексов: верхнеархейского караганского и раннепротерозойского анжинского. По другой схеме Канский блок позиционируется как неопротерозойский террейн Саяно-Енисейского аккреционного пояса [Ножкин и др., 2007]. Согласно этой схеме тектонического районирования структуры Канской глыбы, было выделено три террейна - Центральный, Идарский и Шумихинско-Кирельский, различающиеся составом и возрастом слагающих их породных ассоциаций. Метаморфозы Идарского и Центрального террейнов характеризуются минеральными ассоциациями амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций с максимальным  $P - 7,7-8,5$  кбар и  $T^\circ - 600-700$  [Ножкин и др., 2001] и образовались в результате метаморфического преобразования на рубеже 600 млн. лет [Ножкин и др., 2007]. Этот отрезок времени соответствует аккреционно-коллизийным событиям, результатом которых была амальгамация докембрийских террейнов и их приращение к окраине Сибирского кратона [Туркина и др., 2007]. Сложное геологическое строение Канского блока приводит к неоднозначной интерпретации его формирования и, как следствие, к различным точкам зрения на происхождение ультрамафитов.

**Таблица 1.** Средний химический состав пород кингашского и идарского комплексов.

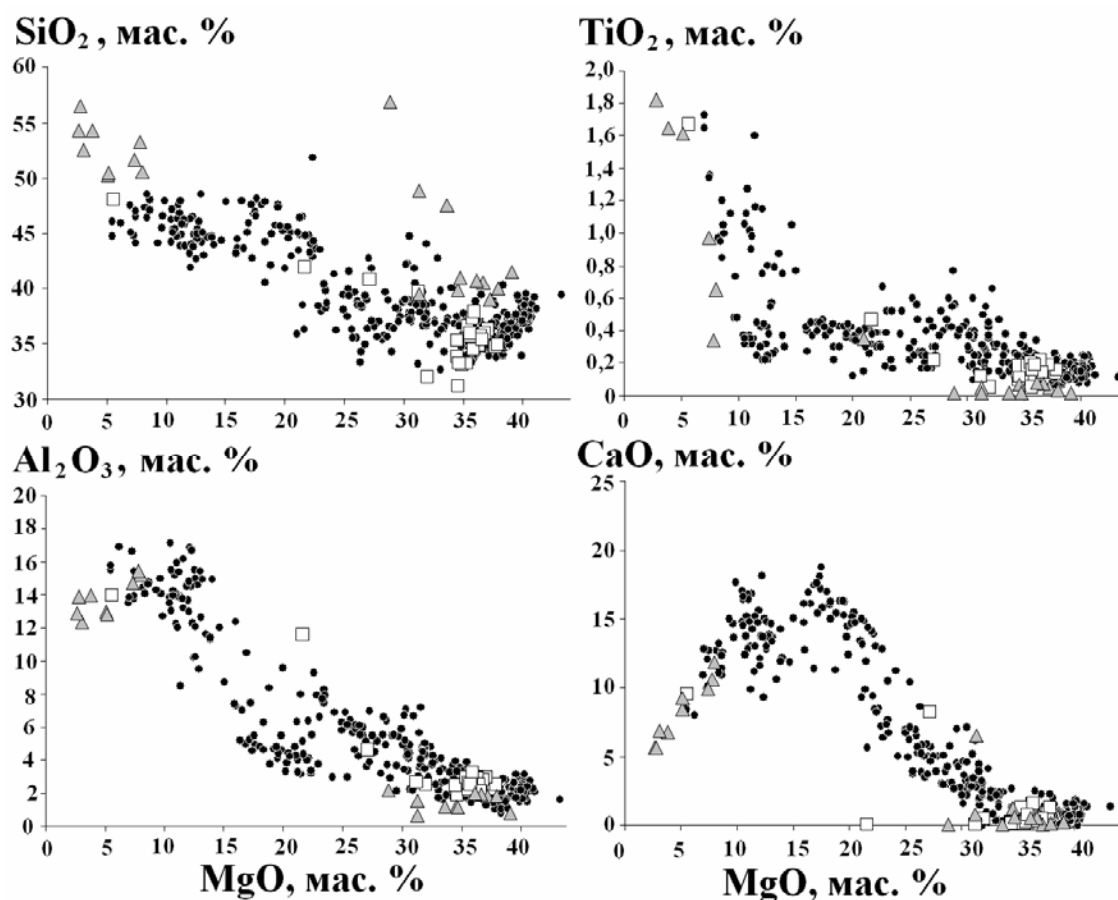
Компоненты	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	40,34	41,96	47,77	46,67	40,26	45,87	42,55
TiO <sub>2</sub>	0,19	0,40	0,41	0,38	0,13	0,06	1,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,49	5,68	6,09	13,98	2,79	1,74	4,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,23	6,19	1,87	2,12	9,25	4,54	6,96
FeO	7,35	8,51	7,99	8,02	5,61	4,25	10,72
MnO	0,17	0,17	0,21	0,14	0,15	0,10	0,17
MgO	42,06	31,93	19,10	12,89	41,47	41,60	29,96
CaO	0,81	4,58	16,11	14,48	0,26	0,62	3,40
Na <sub>2</sub> O	0,25	0,42	0,31	0,90	0,02	0,02	0,10
K <sub>2</sub> O	0,09	0,13	0,12	0,41	0,05	0,04	0,14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	-
S	3525	2288	1201	761	3781	230	-
Cr	3410	2818	2815	738	5192	2700	-
Ni	3944	3407	863	424	5958	1950	-
Co	172	167	102	93	182	96	-
Cu	1467	1330	514	220	2167	23	-
Zn	116	58	76	59	69	65	-
V	70	130	229	213	75	-	-
Sc	15	18	59	46	-	-	-
Li	0,8	1,75	3,28	3,74	1	<1	-
Rb	5	3	9	7	-	<1	-
Sr	23	103	94	325	-	<30	-
Zr	16	36	39	36	-	<80	-
Nb	30	30	12	25	-	-	-
Pt	0,73	0,68	0,01	0,01	-	-	-
Pd	1,83	2,49	0,01	0,04	-	-	-

Примечание: 1-5 – породы дунит-клинопироксенит-габбровой формации: Кингашский массив: 1 – дуниты (93), 2 – верлиты (54), 3 – клинопироксениты (15), 4 – габбро-амфиболиты (20); 5 – дуниты В. Кингашского массива (13); 6 – апогарцбургитовые серпентиниты (7) идарского комплекса; 7 – верлит печенгского верлит-габбрового комплекса, Кольский п-ов [Богатиков и др., 1987]. Анализы выполнены в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, 2006-2008 гг.: силикатные анализы породообразующих оксидов - методом атомной абсорбции (мас. %), элементы и S (г/т) - аналитик Т.В. Ожогина, рентген-флуоресцентным методом – аналитики А.Л. Финкельштейн, Т.Н. Гуничева; частично Cr, Ni, Co, Cu – количественным спектральным (г/т) - аналитик С. С. Воробьева. Содержания окислов пересчитаны на безводный состав. Прочерк - не определялось; в скобках - число проб.

Ультраосновные породы Канского блока по петрохимическим, минералогическим и геохимическим признакам подразделяются на кингашский дунит-верлит-габбровый (кумулятивный) и идарский дунит-гарцбургитовый (реститовый) комплексы. В настоящее время одной из основных задач является выделение из числа ультрамафитов идарского комплекса тел рудоносного кингашского. С этой целью отбирались образцы из массивов кингашского (Кингаш и В. Кингаш) и идарского комплексов (массивы № 38, 40, 51, 54).

По составу большая часть тел идарского комплекса представлена дунитами и гарцбургитами, а также серпентинитами по ним, в меньшей мере пироксенитами. Отличительной особенностью дунитов Идарских массивов от дунитов кингашского типа является отсутствие кумулятивных структур. В таблице 1 приведены средние химические составы пород кингашского и идарского комплексов, предварительно пересчитанные на безводный остаток. Как видно из нормированных данных, дуниты Кингашского массива характеризуются несколько повышенным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (среднее по 42 анализам -

2,3 мас. %) и  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,2 мас. %), что объясняется присутствием в дунитах магнезиальной роговой обманки эденит-паргаситового ряда. Петрохимически верлиты Кингашского массива близки к верлитам Печенгского района, отличаясь от них пониженными значениями  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{TiO}_2$  (табл. 1).



**Рис.1.** Бинарные диаграммы сравнения составов пород и руд Кингашского массива (чёрные точки), В. Кингашского массива (белые квадраты) и пород идарского комплекса (серые треугольники).

На вариационных диаграммах петрогенных элементов к  $\text{MgO}$  (рис. 1) породы Кингашского массива не образуют единого тренда фракционирования, а формируют три поля: в первое попадают ультраосновные породы – дуниты и верлиты, второе образуется за счёт оливиновых клинопироксенитов и клинопироксенитов, а третье включает в себя габбро-амфиболиты. С уменьшением концентрации  $\text{MgO}$  в породах происходит обогащение  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Повышенные концентрации  $\text{K}_2\text{O}$  в некоторых ультраосновных породах отражают присутствие в них флогопита.

Дуниты В. Кингашского массива по составу петрогенных и рудных элементов практически идентичны дунитам Кингашского массива (рис.1 и 2), что, наряду с петролого-минералогическими данными, подтверждает генетическое родство этих массивов. Композиционные пробелы в трендах составов пород В. Кингашского массива связаны с недостаточным числом данных и неполным разрезом по скважине.

Породы идарского комплекса представлены апогарцбургитовыми серпентинитами и габбро-амфиболитами, для которых характерно присутствие довольно значительных концентраций  $\text{Cr}$  – до 3300 г/т,  $\text{Co}$  – до 100 г/т,  $\text{Ni}$  – до 2200 г/т,  $\text{Mn}$  – до 0,2 мас. %. Ультраосновные породы идарского типа отличаются от соответствующих пород кингашского типа невысокими содержаниями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  при одинаковых

концентрациях MgO. Концентрации Co и V в ультрамафитах идарского комплекса несколько ниже, чем в таковых кингашского. Важно отметить, что породы идарского комплекса практически не несут медь (Cu 20-28 г/т) или её содержания ниже пределов обнаружения, в то время как в ультраосновных породах кингашского типа концентрации Cu варьируют от 30 до 8200 г/т, а в среднем составляют 1350 г/т. В габбро-амфиболитах идарского комплекса содержания меди выше, чем в ультраосновных породах.

Концентрация серы в ультраосновных породах Кингашского месторождения варьирует от 1,4 до 2,6 мас. %, а в основных – от 0,98-2,2 мас. %, что соответствует среднему содержанию серы в хондритах (2,1 %), принятому в качестве среднего для метеоритного вещества в целом [Гриненко, Гриненко, 1974]. Таким образом, концентрация серы в Кингашских рудах и изотопный состав (-1,4 до +2,0 ‰, по [Глотов и др., 2004]), указывают на магматический её источник с незначительной примесью корового материала.

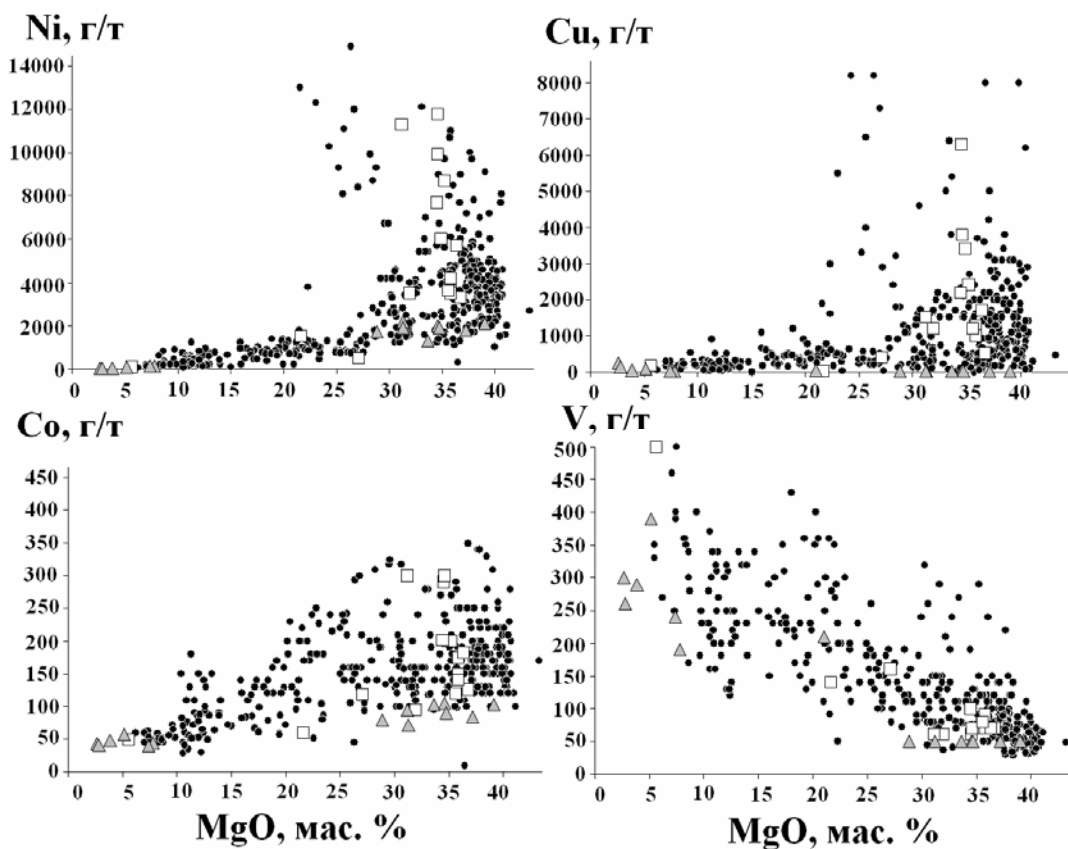


Рис. 2. Бинарные диаграммы зависимости содержаний рудных элементов от MgO в породах. Обозначения такие же, как на рис. 1.

Ультраосновные породы кингашского типа характеризуются отрицательным наклоном кривых распределения PЗЭ, нормализованных к хондриту ( $PЗЭ_N$ ), обусловленным обогащением лёгкими лантаноидами (LREE)  $(La/Yb)_N$  2,0-3,0 относительно тяжёлых [Радомская, Глазунов, 2009]. Их объединяет отчётливо выраженный европиевый минимум. Отмечается увеличение PЗЭ от ранних дифференциатов (дунитов) к поздним (верлитам). Аподунитовые серпентиниты В. Кингашского массива имеют аналогичный график распределения  $PЗЭ_N$  и отношение  $(La/Yb)_N = 2,0-2,8$ , как и дуниты Кингашского массива.

Интересно, что некоторые серпентиниты идарского и кингашского комплексов обнаруживают сходные тренды распределения  $PЗЭ_N$ , что не исключает их

комагматичности и генетической общности. Содержания редких элементов, нормализованных к примитивной мантии, обнаруживают незначительное обогащение высоkozарядными элементами (Th и U) как в ультраосновных породах кингашского комплекса, так и в аподунитовых серпентинитах идарского комплекса.

Европиевый минимум в ультраосновных породах Кингашского, В. Кингашского массивов, а также в некоторых породах идарского комплекса показывает на обогащение остаточного расплава Eu и вхождение его в плагиоклаз, кристаллизующийся на более позднем этапе.

Таким образом, геохимические особенности распределения петрогенных, рудных РЗЭ и редких элементов в породах и рудах Кингашского и В. Кингашского массивов свидетельствуют о возможном образовании их из единого родоначального расплава.

Сравнение распределения РЗЭ<sub>N</sub> в породах и рудах Кингашского платиноидно-медно-никелевого месторождения с особенностью поведения РЗЭ<sub>N</sub> в гипербазитах идарского комплекса позволяет выделять перспективные объекты на платиноидно-медно-никелевую минерализацию.

#### *Литература:*

Богатиков О.Д., Косарева Л.В., Шарков Е.В. Средние химические составы магматических горных пород. Справочник. – М.: Недра. – 1987. – 152 с.

Глотов А.И., Кривенко А.П., Лавренчук А.В. Геохимия платиновых металлов и физико-химические особенности формирования Кингашского сульфидного платиноидно-медно-никелевого месторождения (Восточный Саян) // Платина России. Сб. науч. трудов. – М.: Геоинформмарк. – 2004. – Т. 5. – С. 195-204.

Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. – М.: Наука. – 1974. – 274 с.

Ножкин А.Д., Смагин А.Н. Новая схема расчленения метаморфических комплексов докембрия Канской глыбы (Восточный Саян) // Геология и геофизика. – 1988. – № 12. – С. 3-12.

Ножкин А.Д., Туркина О.М., Бибикина Е.В., Пономарчук В.А. Состав, строение и условия формирования метаосадочно-вулканогенных комплексов Канского зеленокаменного пояса // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 7. – С. 1058-1078.

Ножкин А.Д., Туркина О.М., Советов Ю.К., Травин А.В. Вендское аккреционно-коллизийное событие на юго-западной окраине Сибирского кратона // ДАН. – 2007. – Т. 415. – № 6. – С. 782-787.

Радамская Т.А., Глазунов О.М. Редкоэлементный состав пород и руд платиноидно-медно-никелевых месторождений кингашского типа // Геология, поиски и разведка рудн. месторожд. Известия Сибирского отд. секции наук о Земле РАЕН. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – 2009. – С. 37-42.

Туркина О.М., Ножкин А.Д., Баянова Т.Б., Дмитриева Н.В., Травин А.В. Докембрийские террейны юго-западного обрамления Сибирского кратона: изотопные провинции, этапы формирования коры и аккреционно-коллизийных событий // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48(1). – С. 80-92.

## **ГЕОХИМИЯ ТРАХИБАЗАЛЬТ-РИОЛИТОВОЙ АССОЦИАЦИИ АЛЕКСАНДРОВО-ЗАВОДСКОЙ ВПАДИНЫ (ЮГО-ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)**

Сасим С.А.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, sasimserg@mail.ru*

История геодинамического развития Забайкальского сегмента Монголо-Охотского складчатого пояса в палеозое и мезозое рассматривается рядом исследователей

[Гордиенко, 1999] как необратимый направленный эволюционный ряд различных геодинамических обстановок, возникающих в океаническую, переходную и континентальную стадии, в которых запечатлены конструктивные процессы преобразования океанической коры в континентальную и последующего неоднократного ее деструкции, аккреции и коллизии.

Переход складчатого пояса к внутриконтинентальному этапу развития сопровождался на рубеже средней юры - раннего мела широким развитием магматизма, различного геохимического типа [Таусон, 1984]. Традиционно для территории Юго-Восточного Забайкалья позднемезозойский этап тектонического развития подразделяется на две стадии [Первов, 1987]. С эволюцией тектонического режима происходила и смена состава вулканических пород. Для ранней стадии характерно развитие субщелочных эффузивов повышенной калиевости, относимых к геохимическому типу шошонит-латитовых серий [Таусон, 1984]. На поздней стадии породы варьируют по составу от трахибазальтов повышенной титанистости до трахидацитов и субщелочных риолитов [Первов, 1987]. Тектоно-магматическая активность юрско-мелового периода проявилась на территории Забайкалья в образовании рифтогенных впадин, в пределах которых происходили обширные излияния субщелочных и щелочных пород бимодальной ассоциации.

Весьма интересной для изучения подобных магматических образований является территория Александрово-Заводской рифтогенной впадины, где на сравнительно небольшой площади проявлены вулканические породы как шошонит-латитовой так и трахибазальтовых серий. Александрово-Заводская впадина расположена в центральной части Юго-Восточного Забайкалья, в пределах Монголо-Охотского складчатого пояса и входит в состав Аргунской структурно-формационной зоны.

В пределах северного борта впадины в строении разреза выделяется три толщи вулканических пород, которые согласно современному стратиграфическому расчленению подразделяются следующим образом: нижняя и средняя толщи относятся к нижней и верхней пачкам кайласской свиты средне-верхнеюрского возраста, вулканиды верхней толщи – к раннемеловой тургинской свите [Объяснительная записка, 2000].

Вулканические породы кайласской свиты с угловым несогласием залегают на ниже-среднеюрских терригенных отложениях, а также на доюрских гранитоидах и, в свою очередь, перекрываются раннемеловыми образованиями тургинской свиты, что определяет возраст свиты как средне-верхнеюрский. Кроме того, имеются данные К-Аг метода датирования, свидетельствующие о диапазоне возрастов  $J_{2-3}$  и  $J_3-K_1$  для нижней и верхней пачек соответственно [Таусон, 1984].

Согласно критериям [Богатиков, 1981; Peccerillo, 1976; Wilson, 1989; Morrison, 1980] вулканиды нижней пачки кайласской свиты следует относить к шошонит-латитовой серии, в то время как эффузивы верхней пачки, имеющие высокие концентрации титана, несмотря на повышенные содержания калия, – к трахибазальтовой серии. Исходя из вышеизложенного, к проявлению бимодального магматизма на территории Александрово-Заводской впадины относятся эффузивы верхней пачки кайласской свиты и тургинской свиты.

Породы верхней пачки характеризуются преимущественно массивной текстурой и мелкопорфировой структурой. Вкрапленники наиболее основных пород представлены лабрадор-андезином, авгитом, роговой обманкой, биотитом. Более кислые разности характеризуются вкрапленниками олигоклаз-андезина, роговой обманки, санидина и биотита. Во всех породах устанавливается наличие зерен ксеногенного кварца, а также полевого шпата, со следами резорбции кристаллов.

Породы тургинской свиты с несогласием залегают на образованиях нижней и средней-верхней юры. В составе свиты доминирующим положением пользуются



риолитовые породы и их туфы. Риолиты тургинской свиты представлены светлыми порфировыми породами с массивной и флюидальной текстурами. Среди вкрапленников отмечается калиевый полевой шпат, в том числе санидин и кварц. Основная масса характеризуется витрофировой, сферолитовой, реже перлитовой структурой.

Составы вулканических пород верхней пачки кайласской свиты принадлежат субщелочной серии, классифицируются в соответствии с [Классификация, 1995] как базальтовые трахиандезиты, трахиандезиты и трахиты (содержание  $\text{SiO}_2$  варьирует от 55,81 до 67,07 вес. %). Протяженный диапазон составов пород по кремнекислотности является отличительной от классических бимодальных ассоциаций особенностью. Обращает на себя внимание тот факт, что минеральный состав пород типоморфен для эффузивов основного состава: наличие вкрапленников клинопироксена и основного плагиоклаза. Присутствие ксеногенных вкрапленников кварца и калиевого полевого шпата, вероятно, захваченных в результате контаминации расплава коровым веществом в составе пород является причиной различной степени смещения кремнекислотности пород в сторону от основного к средним и до относительно кислого состава.

Характерными петрохимическими особенностями пород верхней пачки кайласской свиты, определяющие их принадлежность к трахибазальтовой серии, являются:  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,23-5,36 вес. %;  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  – 0,49-1,67;  $\text{TiO}_2$  – 1,07-2,02 вес. %.

Вулканиды тургинской свиты характеризуются кислым составом с содержанием  $\text{SiO}_2$  от 68,14 до 78,32 мас. % и являются согласно классификации [Классификация, 1995] риолитами. По соотношению кремнекислоты и щелочности среди риолитов тургинской свиты можно выделить две области состава пород: 1) менее кремнекислых разновидностей, которые выражаются витрофировой, реже сферолитовой текстурой и содержат 10-15 % вкрапленников кварца и калиевого полевого шпата и 2) более кремнекислых с преобладанием перлитовой текстуры, в которых практически отсутствуют вкрапленники.

Вулканиды верхней пачки кайласской свиты имеют высокие суммарные содержания REE, варьирующие в пределах 413-535 ppm для более основных и 326-351 ppm для более кислых дифференциатов. Спектр распределения REE имеет высокую степень фракционирования легких над тяжелыми лантаноидами у базальтовых трахиандезитов ( $\text{La}/\text{Yb}_{(N)} = 33,78-48,20$ ), снижаясь у трахитов до величин  $\text{La}/\text{Yb}_{(N)} = 22,39-27,76$ .

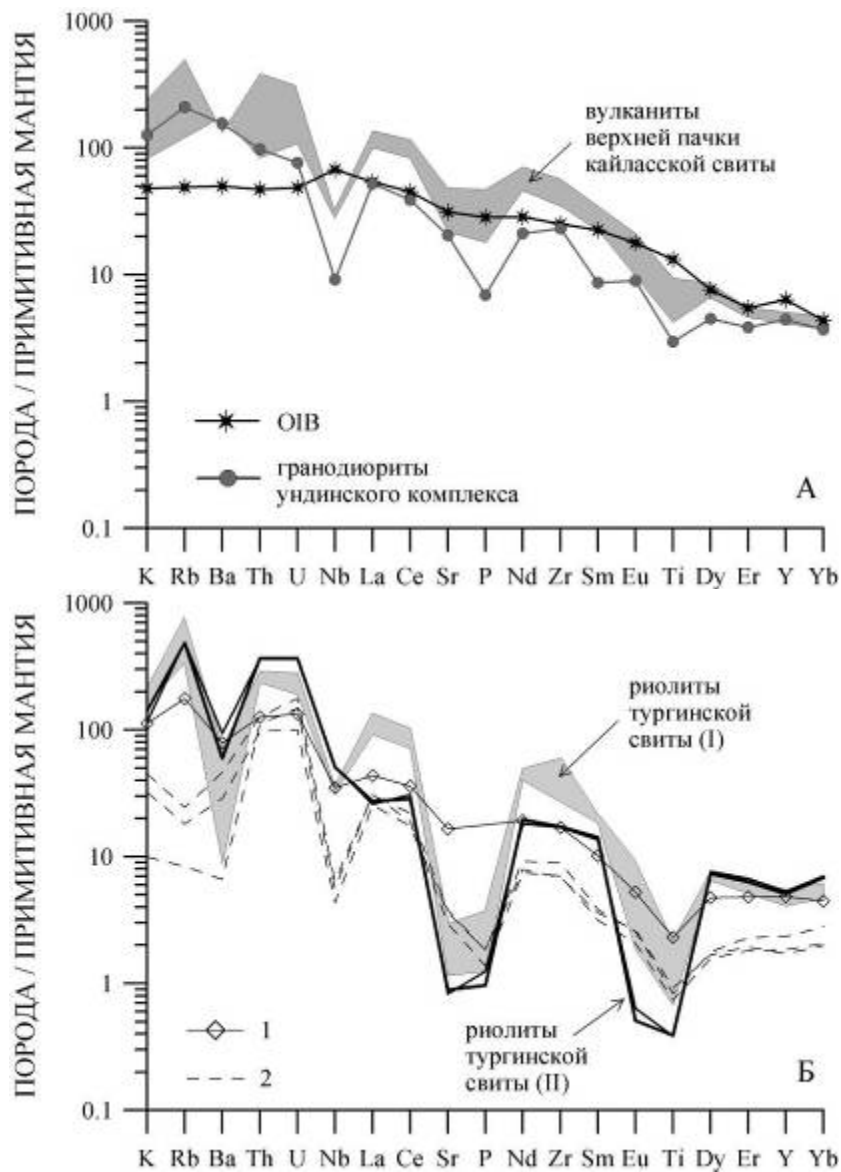
$\Sigma_{\text{REE}}$  в риолитах тургинской свиты составляет 297-389 ppm; величина  $\text{La}/\text{Yb}_{(N)} = 17,71-19,58$ . Наблюдается глубокий европиевый минимум ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,12-0,44$ ), что характерно для безплагиоклазовых кислых пород. В отдельных пробах тургинской свиты, соответствующих высококалиевым риолитам с содержанием  $\text{SiO}_2 > 75$  вес. % и, состоящих главным образом из кварца с небольшим количеством вкрапленников КПШ, сумма редких земель заметно падает до 129 ppm,  $\text{La}/\text{Yb}_{(N)} = 4,03$  и  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,04$ .

Поведение редкоземельных элементов в породах верхней пачки кайласской свиты и тургинской свиты подобно бимодальным ассоциациям Восточного Забайкалья, к примеру, трахибазальт-трахириолитовой ассоциации Усуглинской впадины.

Распределение рассеянных элементов в вулканических породах верхней пачки кайласской свиты наглядно иллюстрирует мультикомпонентная спайдер-диаграмма (рис. 1А).

В вулканидах отмечаются высокие концентрации K, Rb, LREE, Th, U и Zr, значительно превышающие соответствующие значения в базальтах океанических островов. Наличие отрицательных аномалий по Nb, Ti, P, а также Sr сближает их по спектру распределения с валовым составом верхней континентальной коры, а в региональном плане с гранитоидами ундинского комплекса, широко распространенного в данном районе. На процесс контаминации расплава коровым веществом также указывает присутствие в составе пород ксеногенного материала (кварца и полевого шпата), о чем было отмечено выше. Однако, минимумы на спайдер-диаграмме по HFSE могут быть связаны и с процессами флюидного воздействия на мантийный расплав со стороны предшествующих процессов

субдукции, широко распространенных в данном регионе на протяжении всего палеозоя. С другой стороны, узкий диапазон вариации величины  $Ba/Nb$  (35-49) ограничивает значительную роль субдукционного компонента расплава. Присутствие бариевых аномалий, вероятно, связано с процессами фракционирования калиевого полевого шпата.



**Рис.1.** Мультикомпонентные спайдер-диаграммы для вулканических пород верхней пачки кайласской свиты (А) и риолитов тургинской свиты (Б) Александрово-Заводской впадины. Условные обозначения (рис. 1Б): 1- валовый состав верхней континентальной коры по (Тэйлор, 1990), 2 – кислые гипабиссальные породы бимодальной ассоциации Центральных и Западных Понтид, Северная Турция по (Genc et al., 2010).

По характеру распределения рассеянных элементов среди риолитов тургинской свиты выделяются два типа (рис.1Б). Первый тип риолитов (I) характеризуется высокими относительно примитивной мантии концентрациями K, Th, U, LREE, Zr и глубокими минимумами Ba, Nb, Eu и Ti. Более низкие содержания LREE (в том числе, ярко выраженный глубокий Eu-минимум) Zr, отсутствие глубокой аномалии по Ba и более высокие значения Th и U определяют геохимические различия риолитов второго (II) от первого типа (рис. 1Б).

Сравнение поведения микроэлементов в риолитах бимодальной ассоциации

Александрово-Заводской впадины с риолитами бимодальных ассоциаций других регионов, к примеру, Центральных и Западных Понтидов в Северной Турции, показывает в целом аналогичное распределение рассеянных элементов, за исключением уровней их накопления, а также отдельных особенностей, таких как низкие концентрации К и Rb. Отличительные черты могут быть в основном связаны с вещественным составом первоначального субстрата, из которого происходили выплавки для образования риолитовых лав, а также режимом летучих компонентов, которые в значительной степени, могли сказаться на концентрировании мобильных элементов. Учитывая ряд петрогеохимических особенностей, субстратом для риолитовых магм могли служить верхнекоровые породы, к примеру, гранитоидные породы ундинского комплекса, широко развитого на территории Восточного Забайкалья.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (НС-65321.2010.5) и ФАНИ (госконтракт 02.740.11.0324).*

#### *Литература:*

Богатиков О.А., Гоньшакова В.И., Ефремова С.В. и др. Классификация и номенклатура магматических горных пород. – М.: Недра. – 1981. – 160 с.

Genç S.Can, Tuysuz O. - Tectonic setting of the Jurassic bimodal magmatism in the Sakarya Zone (Central and Western Pontides), Northern Turkey: A geochemical and isotopic approach // Lithos. – 2010. – V. 118. – P. 95-111.

Гордиенко И.В., Кузьмин М.И. Геодинамика и металлогения Монголо-Забайкальского региона // Геология и геофизика. – Новосибирск. – 1999. – Т. 40. – С. 1545-1562.

Классификация магматических (изверженных) пород и словарь терминов. – М.: Недра. – 1997 – 248 с.

Morrison G.W. Characteristics and tectonic setting of shoshonite rock association // Lithos. – 1980. – V. 13. – № 1. – P.97- 108.

Объяснительная записка к геологической карте РФ масштаба 1:200 000. Лист М-50-Х. – М. – 2000. – 132 с.

Первов В.А., Дрынкин В.И., Керзин А.Л., Келлер Й. Геохимия субщелочных вулканических серий двух стадий позднемезозойской тектоно-магматической активизации Юго-Восточного Забайкалья / Геохимия. – 1987. – № 6. – С. 798-811

Peccerillo A., Taylor S.R. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey // Contrib. Mineral. Petrol. – 1976. – V. 58. – № 1. – P. 63-81.

Таусон Л.В., Антипин В.С., Захаров М.Н., Зубков В.С. Геохимия мезозойских латитов Забайкалья. – Новосибирск: Наука. – 1984. – 205 с.

Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. – М.: Мир. – 1988. – 384 с.

Wilson, M. Igneous petrogenesis. – London: Unwin Hyman. – 1989. – 446 p.

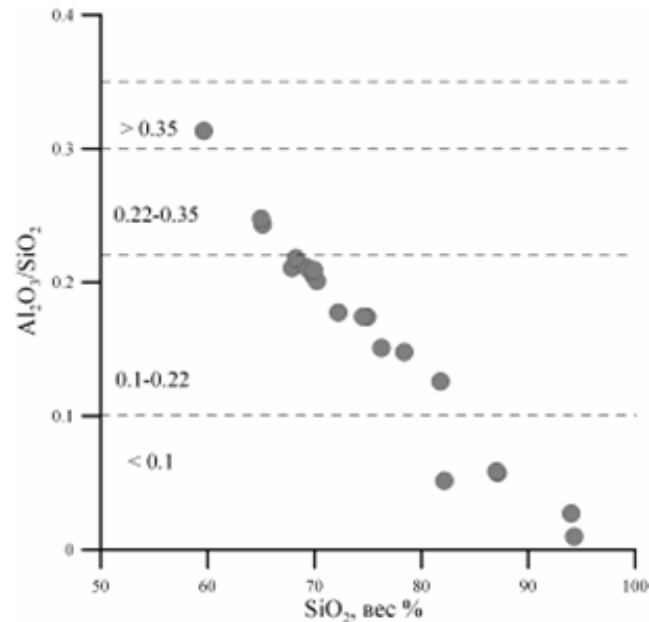
## **ЛИТОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАОСАДОЧНЫХ ПОРОД ТУКУРИНГРА-ДЖАГДИНСКОГО ТЕРРЕЙНА АККРЕЦИОННОГО КОМПЛЕКСА МОНГОЛО-ОХОТСКОГО ПОЯСА**

Семенова Ю.В.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, [semenova@igc.irk.ru](mailto:semenova@igc.irk.ru)*

В Амуро-Охотском звене Монголо-Охотского складчатого пояса выделяется Тукурингра-Джагдинский террейн (ТДТ) – фрагмент палеозойского аккреционного клина. В вещественном отношении он представлен преимущественно зелеными

метаморфическими сланцами, метавулканитами, кремнисто-глинистыми, кремнистыми породами, а также песчаниками и известняками. На сегодняшний день в составе пород ТДТ установлены ранне-среднедевонские кораллы и на этом основании весь комплекс метаморфических пород датируется силуром-девоном [Парфенов и др., 1999]. В геодинамическом отношении ТДТ является продолжением Ононского террейна аккреционного клина, тектонически отделенным от последнего в мезозойское время [Парфенов и др., 1999].



**Рис. 1.** Зависимость величины алюмокремниевого модуля от содержания кремнезема метаосадочных пород Тукурингра-Джагдинского террейна. Значения модуля: < 0,1 - кварцевые песчаники и кремнистые породы, 0,1-0,22 - песчаники, 0,22-0,35 - глинистые породы, > 0,35 - гидролизатные глинистые породы, связанные с корами выветривания.

Детальное изучение метаосадочных пород ТДТ проводилось в нижнем течении р. Тукси, где наиболее полно представлен разрез метаморфических образований, представленных кварц-хлорит-серицитовыми кристаллическими сланцами, серицитовыми микрокварцитами, метапесчаниками и филлитизированными алевролитами [Сорокин, 2005].

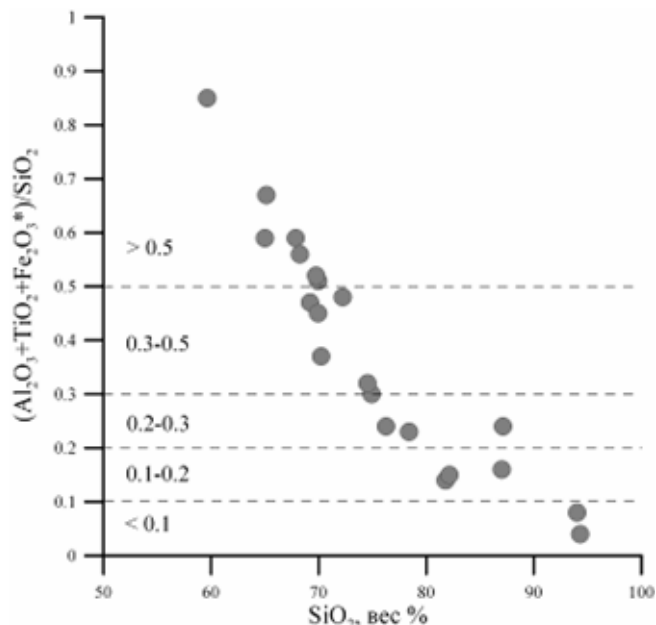
Использование гидролизатного и алюмокремниевого петрохимических модулей для реконструкции первичного осадочного протолита метаосадочных пород позволило выделить следующие типы первичных осадков: кремнисто-глинистые сланцы, полимиктовые песчаники, глинисто-кремнистые сланцы, алевролиты и силициты (рис. 1, 2).

Дополнительную характеристику первичного осадочного протолита ТДТ предоставляет дискриминационная диаграмма Ф. Петтиджона (рис. 3). Поля составов кварц-хлорит-серицитовых кристаллических сланцев тяготеют к полю граувакк с низким значением  $\log \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и повышенным содержанием щелочей, а единичные составы серицитовых микрокварцитов попадают в область лититовых и аркозовых песчаников.

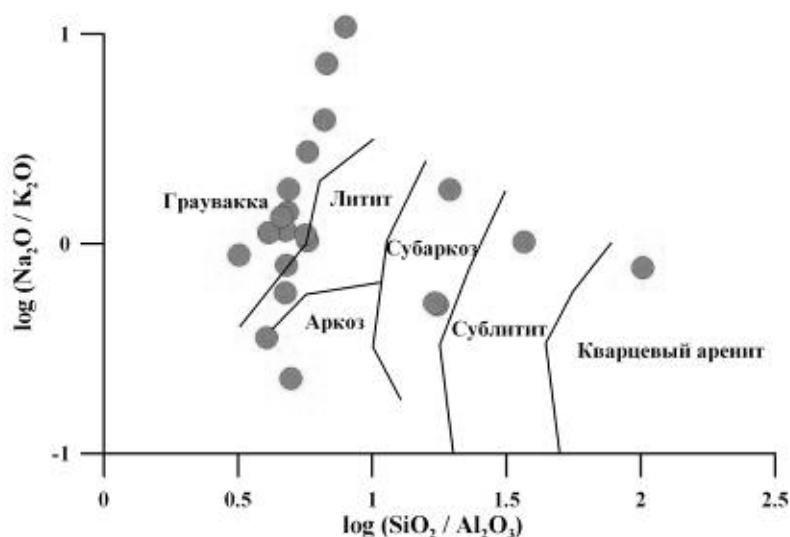
Применение дискриминационных диаграмм М.Р.Бхатия [Bhatia, 1983] в координатах  $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$  позволило отнести изучаемые породы ТДТ к геодинамическим обстановкам континентальных островных дуг и активных континентальных окраин.

Таким образом, на основании литохимических характеристик метаосадочных

пород Тукурингра-Джагдинского террейна можно судить о типе первичного осадочного протолита, каковым являлись полимиктовые песчаники, глинисто-кремнистые и кремнисто-глинистые сланцы, а также о предполагаемой геодинамической обстановке их формирования - активной континентальной окраине, перед которой формировалась позднепалеозойская аккреционная призма.



**Рис. 2.** Зависимость величины гидролизатного модуля от содержания кремнезема для метасадочных пород Тукурингра-Джагдинского террейна. Значения модуля: < 0,10 - силициты (кремни, фтаниты, яшмы), 0,10-0,20 - глинисто-кремнистые сланцы, олигомиктовые кварцевые песчаники и алевролиты, 0,20-0,30 - кремнисто-глинистые сланцы, мезомиктовые и полимиктовые кварцевые песчаники и алевролиты, 0,30-0,50 - глинистые породы, некоторые основные граувакки, > 0,50 - гидролизатные глинистые породы.



**Рис. 3.** Классификационная диаграмма для песчаников Ф. Петтиджона.

*Исследования выполнялись при финансовой поддержке грантов РФФИ 09-05-00772, 11-05-00925, 09-05-10008к, а также Интеграционных проектов СО РАН № 13 и №24.2.*

*Литература:*

- Парфенов Л.М., Попеко Л.И., Томуртоого О. Проблемы тектоники Монголо-Охотского складчатого пояса // Тихоокеанская Геология. – 1999. – Т. 18. – № 5. – С. 24-43.
- Сорокин А.А. Геодинамическая эволюция Восточного сегмента Монголо-Охотского складчатого пояса: автореф. дис. ...д.г.-м.н. – С.-Петербург. – 2005. – 50 с.
- Bhatia M. R. Plate tectonics and geochemical composition of sandstones // The Journal of Geology. – 1983. – V. 91. – P. 611-627.

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВУЛКАНИТОВ  
ЕРАВНИНСКОЙ ВУЛКАНОТЕКТОНИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
УДИНО-ВИТИМСКОЙ ЗОНЫ ПАЛЕОЗОИД  
(ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)**

Ситникова В.С.

*ГИН СО РАН, Улан-Удэ, valery\_fox@list.ru*

Еравнинская вулканотектоническая структура (ВТС) является составной частью Удино-Витимской островодужной системы, которая сформировалась на территории Забайкалья в раннем палеозое. В настоящее время сохранился только ряд фрагментов островодужной системы, которые образуют разного размера ксенолиты (провесы кровли) ниже-среднепалеозойских осадочно-вулканогенных и субвулканических пород среди обширных полей верхнепалеозойских гранитоидов Ангаро-Витимского батолита [Гордиенко, 2006].

В пределах наиболее крупной и хорошо изученной Еравнинской ВТС общая площадь, занимаемая раннепалеозойскими осадочно-вулканогенными образованиями, составляет около 200 км<sup>2</sup>. Ранее считалось, что в значительной степени данная ВТС образована раннекембрийской осадочно-вулканогенной олдындинской свитой (Є<sub>1</sub>), выше которой следует сероцветная терригенная толща химгильдинской свиты (Є<sub>1-2</sub>) и пестроцветная, имеющая молассоидный облик, терригенная иташинская свита (Є<sub>3</sub>-О<sub>1</sub>). Анализ накопившихся палеонтологических данных и данных абсолютного датирования позволили существенно пересмотреть возраст указанных свит и их положение в сводном разрезе ВТС. Иташинская свита отнесена к нижнему франу, химгильдинская свита по реке Витим – к фамену, по руч Химгильда – нижнему карбону - низам среднего карбона, часть олдындинской свиты – фамену - нижнему карбону. Однако основной объем осадочно-вулканогенных пород олдындинской свиты по-прежнему относится к раннему кембрию, что подтверждается обильной фауной археоциат, трилобитов и нижеприведенными данными абсолютного возраста вулканитов [Гордиенко и др., 2006, 2010].

Вулканиты андезит-дацит-риолитового ряда в составе олдындинской свиты изучались многими исследователями [Беличенко, 1969; Гордиенко и др., 1978; Васильев, 1977]. Большое внимание этим породам уделялось в связи с разведкой Озерного колчеданно-полиметаллического месторождения (В.А. Варламов, А.Н. Занвилевич, Э.Н. Зеленый, Б.А. Литвиновский, А.А. Постников, А.А. Малаев, А.С. Мартос, В.И. Панов, Р.С. Тарасова, Л.П. Хрянина, Д.И. Царев и др.). Названные исследователи проводили работы в

основном на Заза-Холойском междуречье, в пределах так называемого Еравнинского «ксенолита». Общая площадь, занимаемая здесь венд-нижнекембрийскими образованиями, составляет более 150 км<sup>2</sup>. Из них около 60 % приходится на вулканогенные породы, 18 % – на туффиты, около 20 % – на карбонатные отложения (главным образом рифогенные известняки) и менее 5 % – на терригенные, большей частью вулканомиктовые породы. В северо-западной половине площади развиты преимущественно породы риолитового, дацитового, андезит-дацитового составов; на юго-востоке – лавово-пирокластические отложения андезитового состава. Вулканиды, как правило, залегают в едином разрезе с вулканогенно-осадочными и осадочными образованиями, отнесенными к олдындинской свите. U-Pb изотопный возраст плагиопорфиров в кислых вулканокластитах составляет 515 млн. лет, а возраст витрокристаллокластических туфов – 526 млн лет (SHRIMP-II, ВСЕГЕИ) [Гордиенко и др., 2010].

В последнее время установлено, что основу Еравнинского островодужного структурно-вещественного комплекса составляют мощные шлейфы вулканокластитов и лав среднего, кислого и смешанного составов. Шлейфы вулканокластитов четко расчленяются на две зоны вулканизма и седиментации: ближнюю (проксимальную), сложенную в основном псефитовыми и смешанными псефито-псаммитовыми тефротурбидитами и лавами среднего состава, и дальнюю (дистальную), сложенную сериями мелких конусов средних, кислых и смешанных тефротурбидитов, терригенно-вулканогенными отложениями с рядом небольших рифовых карбонатных построек, сложенных водорослями, археоциатами и трилобитами нижнего кембрия. Обе зоны тесно связаны между собой латеральными переходами [Гордиенко и др., 2005]. Нами получены новые геохимические и минералогические данные наиболее типичных представителей вулканических пород, составляющих основу островодужного комплекса. Среди продуктов вулканизма выделяются лавовые, пирокластические и субвулканические фации. Лавы представлены базальтами, андезитами, андезибазальтами, андезидацитами. Вулканиды кислого состава, среди которых выделяются риолиты, дациты и риодациты, имеют подчиненное значение. К пирокластическим фациям относятся псаммито-псефитовые туфы смешанного риолит-дацит-андезитового состава. Среди субвулканических образований выделяются маломощные силлообразные тела и дайки долеритов и диабазов. Породы интродуцированы средне-верхнепалеозойскими гранитоидами и подверглись интенсивной гидротермально-метасоматической переработке, калишпатизированы и альбитизированы и несут колчеданно-полиметаллическое оруденение [Царев, Фирсов, 1988].

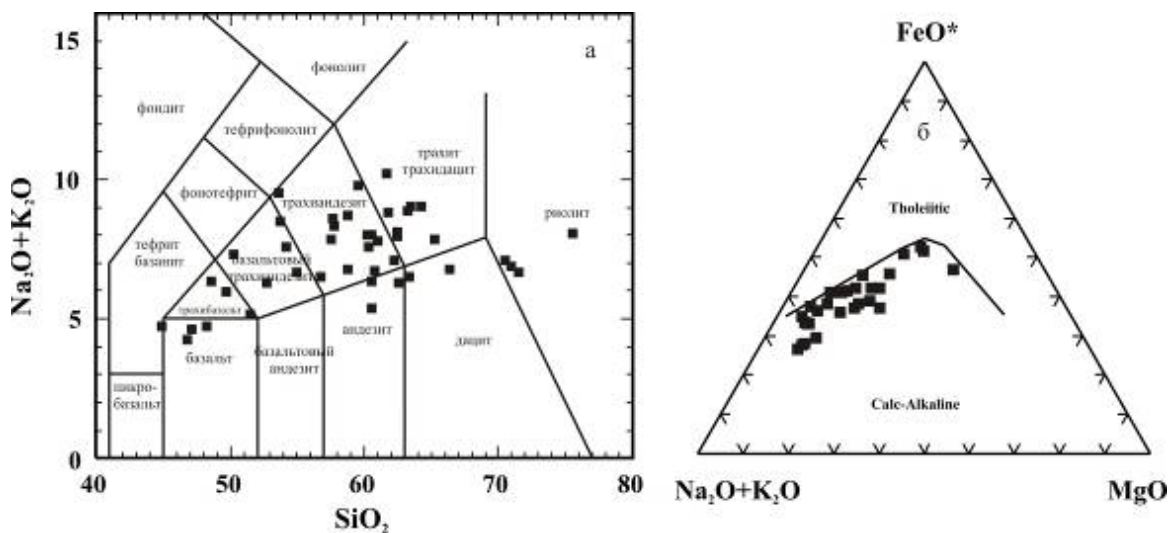
Вулканиды в пределах центральной части Еравнинского террейна представлены в основном породами среднего состава, при подчиненном развитии основных и кислых разновидностей. Преимущественно это андезиты порфировой структуры с пилотакситовой и микрозернистой основной массой. Вкрапленники плагиоклаза в подавляющем большинстве представлены олигоклазом, в меньшем количестве андезином. В дацитах вместе с вкрапленниками олигоклаза присутствует калиевый полевой шпат, представленный призматическими кристаллами санидина с высоким содержанием ортоклазового минала. Базис сложен на 50-70 % альбитом, хлоритом, карбонатом (до 20%), магнетитом и титаномагнетитом (до 3 %). Зерна рудного минерала в виде рудной пыли, призматических зерен встречаются, как в основной массе, так и во вкрапленниках и представлены магнетитом и титаномагнетитом. Из аксессуарных минералов присутствует также апатит, сфен, ильменит.

Породы подверглись интенсивной гидротермально-метасоматической переработке, калишпатизированы и альбитизированы. При установлении их геохимической специфики использовались менее измененные разновидности, что объясняется ограниченным

количеством выборок.

Аналитические работы выполнены в ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ). Петрогенные оксиды определялись атомно-абсорбционным и пламенно-фотометрическим методами (аналитик В.А. Иванова), концентрации микроэлементов – рентгенофлуоресцентным методом (аналитик Б.Ж. Жалсараев), редкоземельные элементы определены химико-спектральным методом (аналитик Т.И. Казанцева). Исследования минерального состава пород проводились электронно-зондовым методом на микроанализаторе MAP-3 (аналитик С.В. Канакин).

На классификационной диаграмме ( $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) (рис. 1а) видно, что преобладающая часть вулканитов представлена породами основного и среднего составов. Породы кислого состава находятся в подчиненном количестве. Породы различаются по содержанию калия, суммы щелочей и соотношению калия и натрия. Преобладающая часть вулканитов лежит в поле щелочных пород, это связано с высоким содержанием в породе  $\text{K}_2\text{O}$  (до 7 масс. %), что вызвано вторичными изменениями.



**Рис. 1а.** Классификационная диаграмма ( $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) для вулканитов Еравнинской ВТС. 1б. Диаграмма АФМ [ $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{FeO}^* - \text{MgO}$ ]. Граница толеитовой и известково-щелочной серий по [Н.Кuno, 1968].

На диаграмме АФМ (рис. 1б) все породы лежат в поле известково-щелочной серии.

Характерной особенностью вулканитов является обогащенность их легкими лантаноидами. Нормирование к хондриту отношение  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  в базальтах, андезибазальтах и андезитах составляет 1,9-13,5, в дацитах  $(\text{La}/\text{Yb})_N = 4$ . Также в вулканитах проявлена слабая отрицательная европиевая аномалия, что возможно указывает на заметное участие плагиоклаза в процессах фракционирования расплавов [Балашов, 1976].

Геохимические особенности вулканитов определяются высокими концентрациями щелочных и щелочноземельных элементов. Отмечаются минимумы Nb, Ta, Zr, Ti и максимумы – Ba, K, Rb, что является характерным для островодужных магм.

Геохимические и минералогические особенности исследованных вулканитов позволяют сделать вывод о том, что их формирование происходило в условиях островной дуги, современным аналогом которой является Курило-Камчатская островодужная система [Богатилов, Цветков, 1988; Авдейко и др., 2001].



### *Литература:*

- Авдейко Г.П., Попруженко С.В., Палуева А.А. Современная тектоническая структура Курило-Камчатского региона и условия магмообразования // Геодинамика и вулканизм Курило-Камчатской островодужной системы. – Петропавловск-Камчатский: Изд-во ИВГиГ ДВО РАН. – 2001. – С. 9-33.
- Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. – М.: Наука. – 1976. – 256 с.
- Беличенко В.Г. Нижний палеозой Западного Забайкалья. – М.: Наука. – 1969. – 207 с.
- Богатиков О.А., Цветков А.А. Магматическая эволюция островных дуг. – М.: Наука. – 1988. – 248 с.
- Васильев И.Л. Геология Еравнинского рудного поля. – Новосибирск: Наука. – 1977. – 126 с.
- Гордиенко И.В., Андреев Г.В., Кузнецов А.Н. Магматические формации палеозоя Саяно-Байкальской горной области. – М.: Наука. – 1978. – 220 с.
- Гордиенко И.В., Климук В.С., Филимонов А.В. Вулканизм Удино-Витимской островодужной системы (Западное Забайкалье) // Материалы Международного полевого Курило-Камчатского семинара «Геотермальные и минеральные ресурсы областей современного вулканизма». 16 июля - 6 августа 2005 г. – Петропавловск-Камчатский: Изд-во ОТТИСКИ – 2005. – С. 257-265.
- Гордиенко И.В., Минина О.Р., Хегнер Э., Ситникова В.С. Новые данные по составу и возрасту осадочно-вулканогенных толщ и интрузивов Еравнинского островодужного террейна (Забайкалье) // Вулканизм и геодинамика: Материалы III Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. – 2006. – Т. 1. – С. 154-158.
- Гордиенко И.В. Геодинамическая эволюция поздних байкалитид и палеозойск складчатого обрамления юга Сибирской платформы // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47. – № 1. – С. 53-70.
- Гордиенко И.В., Булгатов А.Н., Руженцев С.В., Минина О.Р., Климук В.С., Ветлужских Л.И., Некрасов Г.Е., Ласточкин Н.И., Ситникова В.С., Метелкин Д.В., Гонегер Т.А., Лепехина Е.Н. История развития Удино-Витимской островодужной системы Забайкальского сектора Палеоазиатского океана в позднем рифее-палеозое // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – № 5. – С. 589-614.
- Царев Д.И., Фирсов А.П. Проблема формирования колчеданных месторождений на примере Забайкалья. – М.: Наука. – 1988. – 144 с.
- Kuno H. Differentiation of basalt magmas // Hess H.H., Poldervaart A. (eds.) Basalts: The Poldervaart treatise on rocks of basaltic composition. V.2. Interscience. – N.Y. – 1968. – P.623-688.

## **МИНЕРАЛОГО - ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕЛАНОКРАТОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ГРАНИТОИДАХ УЛЕКЧИНСКОГО ПЛУТОНА (ЮГО-ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)**

Хромов А.А.

*ГИН СО РАН, Улан-Удэ, hrom\_a@mail.ru*

Территория Западного Забайкалья и прилегающих районов Монголии, составляющая более 800 тыс. км<sup>2</sup>, уникальна по масштабам распространения и разнообразию гранитоидов, которые занимают около 70 % всей площади. Особое место в этом многообразии принадлежит позднепалеозойским гранитоидам, которые объединены в несколько интрузивных комплексов. Продолжительность позднепалеозойского магматического цикла по результатам U-Pb датирования цирконов, составляет 55-60 млн. лет, от 330 до 275 лет назад [Цыганков, 2010]. На раннем этапе (310-275 млн. л.н.) происходило внедрение высококальциевых известково-щелочных гранитов, слагающих крупный Ангаро-Витимский батолит площадью свыше 150 тыс. км<sup>2</sup>. На более поздних этапах имело место полное или значительное перекрытие во времени формирования геохимически различных магматических комплексов. В частности в интервале от 305 до 285 млн. лет назад происходило внедрение известково-щелочных гранитоидов с пониженной кремнекислотностью (чивыркуйский

комплекс кварцевых монцонитов, гранодиоритов) и переходных от известково-щелочных к субщелочным гранитам и кварцевым сиенитам (зазинский комплекс). На следующем этапе в интервале 285-278 млн. лет формировались породы шошонитовой серии (сиениты, монцониты, обогащенные калием габброиды нижнеселенгинского комплекса), а за ними со значительным перекрытием (281-278 млн. лет) – раннекуналейский комплекс щелочных и щелочно-полевошпатовых сиенитов и гранитов [Цыганков, 2010].

Среди разнообразных включений в интрузивных гранитоидных образованиях особый интерес представляют мелкозернистые мелкократовые шлировидные включения с магматическими структурами. Данные включения рассматривались под общим названием “автолиты” [Holland, 1900]. В литературе по ним накопилось значительное количество данных, но по поводу их генезиса существуют самые разнообразные гипотезы. Чаще всего такие включения рассматриваются в качестве ксенолитов вмещающих пород, вместе с тем, это могут быть и фрагменты субстрата из которого выплавлялись кислые магмы, могут быть и продукты ранней кристаллизации того же самого расплава, и наконец это могут быть диспергированные “капли” раскристаллизованного базитового расплава.

Прекрасным объектом для изучения включений является Улекчинский гранитоидный плутон, в котором представлены включения различных генетических типов, плутон расположен в левобережье р. Джиды (Юго-Западное Забайкалье), общая его площадь составляет не менее 13000 км<sup>2</sup> [1]. Массив, является одним из наиболее сложных и интересных в геологическом отношении магматических образований зазинского интрузивного комплекса. По результатам Rb-Sr датирования возраст массива составляет 292 ± 12 млн. лет, при  $I_{sr} 0,7050 \pm 0,0004$  (MSWD = 2.6) [Литвиновский, 1999].

Нами датирование рассматриваемых пород осуществлялось локальным U-Pb методом, по цирконам (SHRIMP-RG, Стэнфордский Университет, США, определения выполнены О.В. Удоратиной), отобранным из биотитовых гранитов Улекчинского массива. Среди цирконов преобладают полупрозрачные и желтовато-розовые кристаллы с тонкой магматической зональностью. Содержание U изменяется от 102 до 1222 г/т, Th/U от 0,53 до 0,94, что характерно для цирконов магматического генезиса. Аналитические точки конкорданты в пределах эллипса ошибок, однако, 4 из 10 точек дают несколько омоложенные возраста. Исключая наиболее молодой результат, конкордантный возраст по 4 точкам составляет 298,6 ± 1,8 млн. лет, что в пределах ошибки измерения согласуется с полученными ранее Rb-Sr данными, что подтверждает принадлежность данного массива к зазинскому интрузивному комплексу.

Улекчинский массив сложен преимущественно мелкозернистыми биотитовыми гранитами (II фаза), в подчиненном количестве присутствуют сиениты и кварцевые сиениты (I фаза). В целом породы массива включают в себя массивные и порфирировидные разновидности пород, в которых содержание SiO<sub>2</sub> варьирует в диапазоне 57-67 мас. % (сиениты) и 69-77 мас. % (граниты), при концентрации K<sub>2</sub>O – 4-6 мас. %, что соответствует высококалиевой известково-щелочной серии. Высокая калиевая щелочность сопровождается повышенными концентрациями Rb (около 100 г/т) и Sr (в среднем около 300 г/т). На диаграмме (Na+K)/Al-SiO<sub>2</sub> составы рассматриваемых пород попадают в поля известково-щелочной и щелочной серии. По минеральному составу, описываемые породы, отвечают нормальным гранитам и сиенитам. Распределение редкоземельных элементов в гранитоидах характеризуется резким обогащением LREE относительно HREE, отношение  $(La/Yb)_n = 17-22$  (для сиенитов) и  $(La/Yb)_n = 7-16$  для гранитов. Также гранитоиды характеризуются высокими значениями индикаторных геохимических отношений La/Nb (1,8-2,8), La/Ta (21-56), Th/Ce (0,1-0,5), Th/Ta (11,1-58,0).

Меланократовые включения обнаружены как в гранитах, так и в кварцевых сиенитах, вместе с тем, включения наиболее характерны для сиенитов первой фазы, распространение их крайне неравномерное, от единичных включений на многие десятки или даже сотни

квадратных метров, до скоплений, где их количество может составлять несколько штук на  $1\text{ м}^2$ , где они могут несколько варьировать по зернистости и меланократовости. Форма включений самая разнообразная, преобладают округлые включения сферической формы, хотя встречаются удлинённые или уплощённые включения до 30-40 см. в длину, в среднем размеры включений варьируют от 10-20 см в поперечнике до микровключений распознаваемых только под микроскопом. Характер контактов с гранитоидами в большинстве случаев резкий, хотя встречаются включения, имеющие пламевидные контакты с вмещающими породами. Многие шпировидные включения имеют порфирированную структуру. Роль порфирированных выделений обычно играет плагиоклаз, реже роговая обманка.

Все изученные нами включения можно разделить на две большие группы.

- Первая группа – ксеногенные включения, т.е. обломки в различной степени переработанных метаморфических (сланцы) и метасоматических (скарноиды) пород, вмещающих гранитоиды. При весьма различных размерах, они как правило имеют угловатые очертания и нередко реликты первичных структур, в связи с чем их ксеногенная природа не вызывает сомнений.

- Вторая группа – шпировидные включения (амфибол-биотит-плагиоклазовые породы), не имеющих аналогов среди вмещающих гранитоиды отложений, и в сравнении с гранитоидами характеризующиеся более мелкозернистым строением и более меланократовым составом, которые в количественном отношении резко преобладают, относительно включений первой группы.

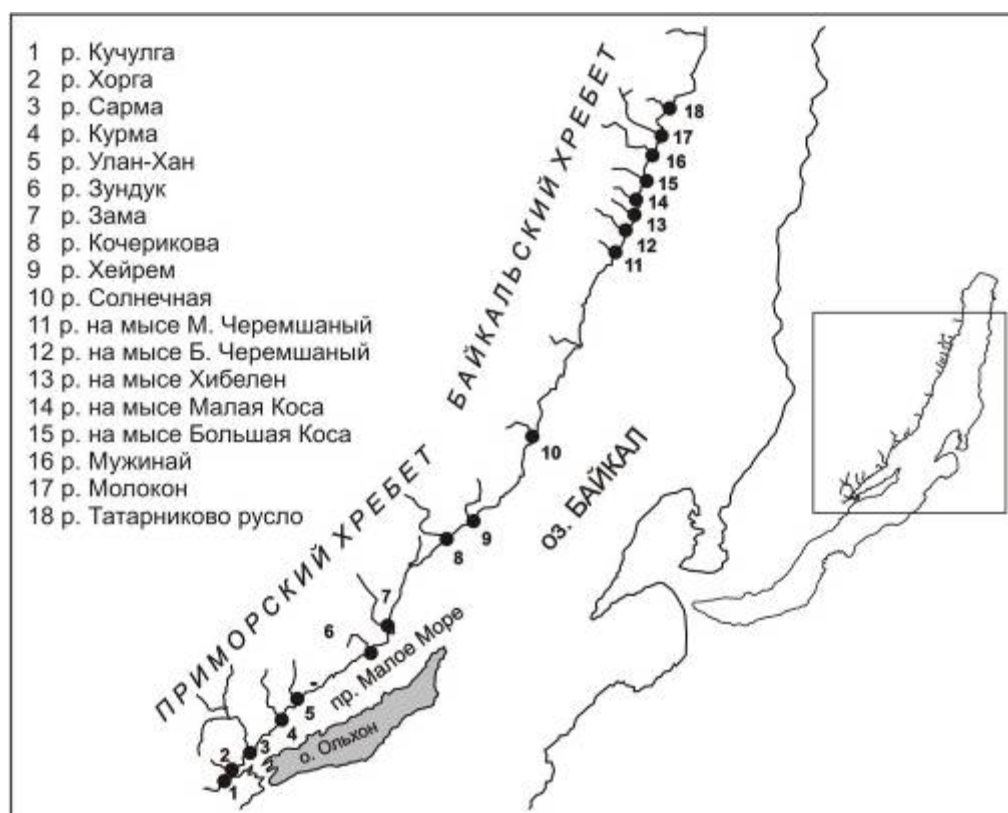
Биотитовые сланцы – это мелкозернистые, темно-серые почти черные породы со сланцеватой структурой. Сланцы состоят из переменных количеств биотита, плагиоклаза, калиевого полевого шпата. Состав плагиоклаза в сланцах варьирует от альбита до битовнита (79,7 % An), но в основном преобладают плагиоклазы олигоклаз-андезинового состава. Химический состав биотита отвечает изоморфному ряду истонит-сидерофиллит. Биотит резко отличается от биотита второй группы включений максимальным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (21 мас. %), против 11 мас. %, при железистости 53-57 %. Набор аксессуарных минералов – апатит, магнетит, ильменит, ортит, шпинель и редкие зерна циркона также отличается от включений второй группы. В апатите отмечаются более низкое содержание фтора (до 4 %), полное отсутствие хлора. В ильмените отмечаются примеси Zn – до 2 мас. % и Mn до 7-8 мас. %. Шпинель ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -55,5 %, FeO – 36,6 %) заполняет многочисленные мелкие (от 20-30 до 100 мк) интерстиции между зернами магнетита и ильменита, в ней отмечается высокое содержание цинка (4,5 мас. %), а также примеси магнезия и марганца.

Пироксен-волластонитовые скарны – тонко- мелкозернистые породы серого цвета, с гранобластовой структурой и массивной текстурой, состоящие из плагиоклаза (45 %), пироксена (25-30 %), волластонита (30-25 %) и аксессуарных минералов. Пироксены относятся к изоморфному ряду диопсид-геденбергит ( $\text{En}_{24}\text{Fs}_{25}\text{Wo}_{50}$ ). Волластонит в основном присутствует в виде включений в пироксене или образует неправильные или мелкопластинчатые кристаллы размером не более 0,1 мм. Аксессуарные минералы - апатит, титанит, циркон, гранат, среди которых наиболее распространенными являются титанит и апатит. Гранаты относятся к альмандин-андрадит-гроссуляровому ряду, при этом содержание основных компонентов входящих в их состав варьирует очень широко: Alm<sub>0-23.7</sub>, And<sub>3-60</sub>, Gross<sub>29-96</sub>.

Основными порообразующими минералами включений второй группы является плагиоклаз, биотит, амфибол, к которым иногда добавляется кварц (от единичных зерен до 5-10 %). Состав включений варьирует от кварцевых монзонитов до гранодиоритов (54 -67 мас. %  $\text{SiO}_2$ , 5,2 -10,3 мас. % суммы щелочей). Состав плагиоклаза в рассматриваемых породах меняется от альбита до олигоклаза (31% An), в единичном случае встречается плагиоклаз битовнитового состава (80 % An). Калишпат характеризуется повышенным содержанием бария до 3,3 мас. %. Биотит в рассматриваемых породах принадлежит изоморфному ряду флогопит-аннит. В некоторых случаях биотит замещается хлоритом и характеризуется практически



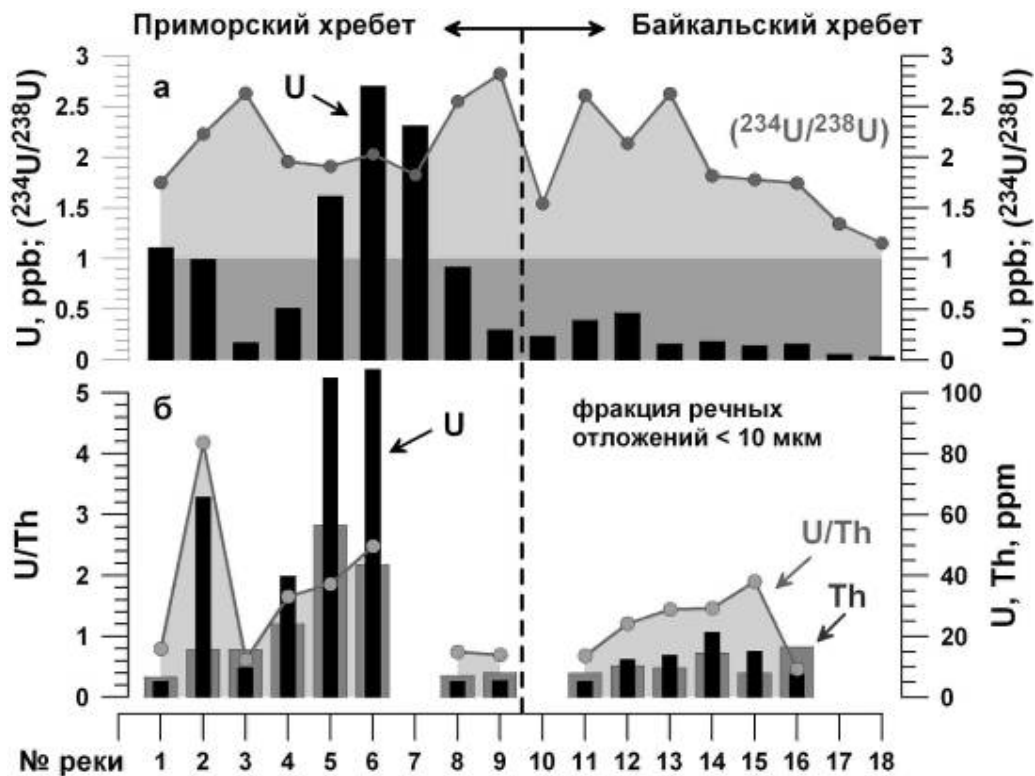
Приморского и Байкальского хребтов на участке от пролива Малое море до м. Котельниковский (рис. 1). Пробы отбирали в летний период (июль-август) 2006 г. Основные реки, впадающие в пролив Малое море (Кучелга, Сарма, Курма, Зундук) опробовали дважды – в 2006 и 2009 гг. В водных пробах определяли концентрацию растворённых элементов и изотопный состав урана. Речные донные отложения отбирали для оценки элементного состава пород в водосборе, при этом исследовали наиболее мелкую фракцию осадков (< 10 мкм), которая в результате дальнего переноса может вносить свой вклад в пелагические донные отложения озера. Концентрацию элементов в пробах и изотопный состав урана определяли методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 се. Относительная ошибка определения содержаний распространённых элементов – не более 10 %, редких – не более 30 %, изотопных отношений урана – не более 1 %.



**Рис. 1.** Карта-схема отбора проб воды и речных отложений из притоков северо-западного берега оз. Байкал.

На рис. 2 показаны результаты исследований по урану и торию. Из рисунка следует, что притоки с Приморского хребта характеризуются в целом более высоким содержанием растворённого урана (в среднем 1,2 ppb), по сравнению с притоками с Байкальского хребта (в среднем 0,21 ppb) – рис. 2а. Та же тенденция, хотя и не столь выраженная, наблюдается для урана, тория и их отношения в мелкой фракции речных отложений. Притоки пролива Малое море характеризуются наибольшим разбросом в содержании этих элементов в твёрдом стоке ( $U = 5-108$  ppm,  $Th = 7-57$  ppm, рис. 2б), причём р. Сарма и р. Зундук – одни из главных притоков Малого моря – имеют почти максимальные различия (рис. 2б). Однозначных корреляций между концентрацией урана в воде и его содержанием в речных отложениях не выявлено. Рассматриваемый ряд данных разбивается на два кластера, в одном из них такая корреляция есть, а в другом концентрация урана в воде значительно варьирует (0,16 – 1,1 ppb) при низких

содержаниях урана (5-10 ppb) в мелкой фракции. Такие сопоставления достаточно условны, поскольку концентрация урана в природных водах зависит не только от типа пород, физических и физико-химических условий, но и от водного режима рек [Чалов, 1975].

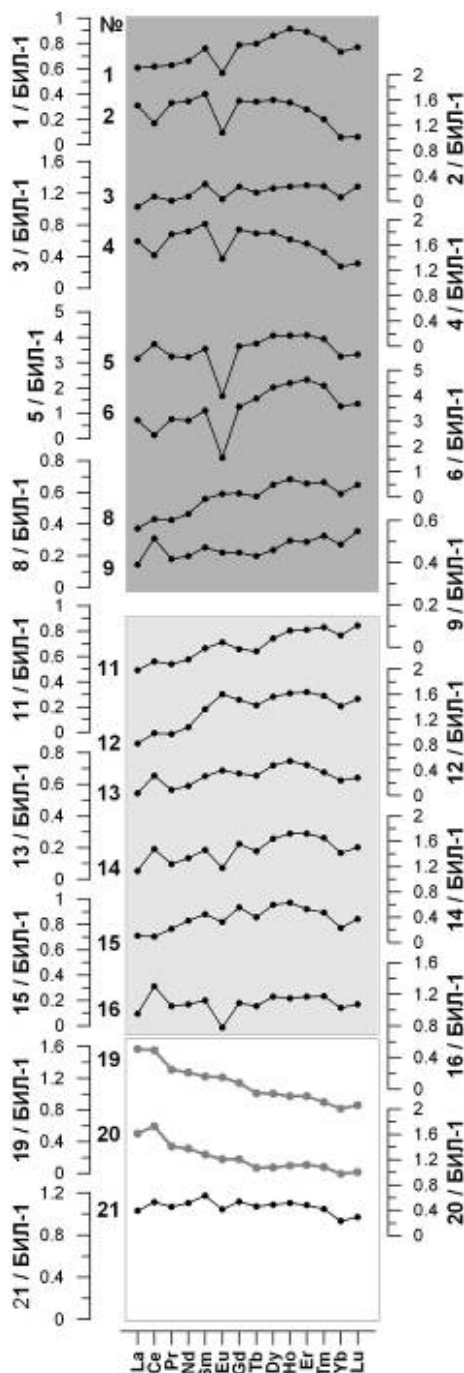


**Рис. 2.** Концентрация и отношение активностей ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) растворённого урана (а) в притоках северо-западного берега оз. Байкал в сопоставлении с содержанием урана и тория в мелкой фракции (< 10 мкм) донных отложений притоков.

Наиболее показательны результаты по степени неравновесия изотопов урана в притоках (рис. 2а). На протяжении всего участка Приморского хребта и большей части Байкальского хребта отношение активностей  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в реках стабильно высокое (1,75-2,82, за искл. р. Солнечная  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,54$ ). При движении к северу по второму участку Байкальского хребта наблюдается тенденция к уменьшению степени неравновесия изотопов урана в реках (ср. рис. 1 и 2а). В двух последних реках (№ 17 – р. Молокон и 18 – р. Татарниково русло), там, где Байкальский хребет начинает своё мощное расширение к северу, отношение активностей  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  заметно падает, и достигает величин, характерных для северных притоков озера ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \sim 1,35$ ; [Федорин и др., 2000]). Как и следовало ожидать, изотопный состав урана в реках не проявляет никаких корреляций с концентрациями урана в воде и дренируемых породах, а, вероятно, зависит от типа и, главным образом, от физического состояния горных пород. [Чалов и др., 1975].

Содержание остальных элементов в мелкой фракции речных отложений (< 10 мкм) было сопоставлено с аналогичными фракциями отложений главных притоков Байкала – р. В. Ангара, р. Баргузин, р. Селенга. Полученные данные свидетельствуют о весьма «пёстром» составе пород в дренируемых реками бассейнах, поскольку распределение элементов в твёрдом стоке весьма неоднородное, и по большинству элементов выявить чётких особенностей между географически разными областями сноса не удаётся. Тем не менее, существует ряд элементов, по которым такое различие очевидно. Наиболее яркий пример – Sr, содержание которого в отложениях главных притоков озера в 5 раз выше,

чем в сносе с северо-западного берега. Надо полагать, что стронциевый сигнал в межледниковых осадках Байкала будет в значительной мере обеспечиваться работой этих рек. Та же закономерность, но менее выраженная и статистически менее надёжная, прослеживается для Ti и Na. Эти элементы, а также Au, Mg, V показывают небольшую разницу между Приморским и Байкальским хребтами, однако считать их надёжными отличительными признаками нельзя, в силу большого разброса данных.



**Рис. 3.** Спектры редкоземельных элементов мелких фракций (< 10 мкм) речных отложений, нормированных на БИЛ-1: сравнение рек С-З берега (см. рис. 1) оз. Байкал с его главными притоками – р. В. Ангара (№ 19), р. Баргузин (№ 20), р. Селенга (№ 21). Тёмной и светлой заливкой отмечены реки, географически относящиеся к Приморскому и Байкальскому хребту соответственно, пустым прямоугольником отмечены главные притоки Байкала.

В пределах Приморского хребта чётко выделяется зона бассейнов р. Улан-Хан (№ 5) и р. Зундук (№ 6). В мелкой фракции отложений этих рек заметно повышены содержания Sn, Pb и, особенно Be, Y, Cs, Bi, U, Th и РЗЭ. Дополнительно отложения р. Зундук обогащены в значительной мере Ge, Br, J и, в наибольшей степени, W (в 30 раз).

Весьма показательным сравнением спектров редкоземельных элементов (РЗЭ), нормированных на БИЛ-1 – стандартный образец, характеризующий средний состав пелагических отложений Байкала (рис. 3). Отличительным признаком пород, сносимых с Приморского хребта, является отрицательная европиевая аномалия, которая в наибольшей степени выражена для отложений рек Улан-Хан (№ 5) и р. Зундук (№ 6). В ряде случаев отмечается также редкая отрицательная цериевая аномалия (реки №№ 2, 4, 6). Породы с Байкальского хребта в большинстве случаев европиевых аномалий не имеют, а цериевые аномалии, если они есть, то только положительные. Породы, сносимые с первой половины Байкальского хребта (примыкающей к Приморскому хребту) к тому же имеют повышенную долю тяжёлых РЗЭ (рис. 5). По сумме этих признаков бассейны рек Кочерикова (№ 8) и Хейрем (№ 9), расположенные в переходной зоне, следует отнести к Байкальскому хребту, а не к Приморскому. При движении по второй половине Байкальского хребта (в северо-восточном направлении) относительная степень обогащения тяжёлыми РЗЭ снижается.

Большим контрастом с породами северо-западного берега Байкала выступают отложения рек В. Ангара (№ 19) и Баргузин (№ 20), которые заметно обогащены лёгкими РЗЭ (в особенности La, Ce), и обеднены тяжёлыми РЗЭ, их спектральные профили по форме противоположны таковым для пород Байкальского хребта (рис. 5).

Отложения р. Селенги по количественному содержанию и спектру РЗЭ очень похожи на БИЛ-1 (рис. 3), что и следовало ожидать, поскольку р. Селенга является главным притоком, и её твёрдый сток являются доминирующим в пелагических отложениях озера.

#### *Литература:*

Федодрин М.А., Чебыкин Е.П., Хлыстов О.М. Геохимические индикаторы и летописи климатической истории в озерных системах Сибири от плейстоцена до наших дней // Материалы Конференции молодых ученых, посвященная 100-летию со дня рождения М.А. Лаврентьева (Новосибирск, 4-6 декабря 2000 г.), Часть II (науки о жизни, науки о Земле, экономические науки, гуманитарные науки). – Новосибирск: Изд-во СО РАН, Филиал "Гео". – 2000. – С. 86-89.

Чалов П.И. Изотопное фракционирование природного урана. – Фрунзе: Илим. – 1975. – 236 с.

## **ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОИСКОВ В ФИНЛЯНДИИ**

Черемазова Е.В.

Mineral Exploration Network (Finland) Ltd, Tuupovaara,  
kate@kareliangold.com

Успех поисковых работ зависит от грамотного выбора перспективных площадей и количества отобранных проб. Статистически один из ста участков, выделенных на стадии прогнозных исследований, становится месторождением. Следовательно, путь снижения



рисков поисковых работ – вовлечение как можно большего числа участков и как следствие, отбор и анализ огромного количества проб.

Речь идет о покрытии больших площадей за минимально короткие сроки. Тогда, при условии критического финансирования, встает вопрос о выборе подходящего наиболее производительного метода или комплекса методов геохимического опробования, позволяющих достоверно оконтурить аномалии концентраций полезных ископаемых или их элементов индикаторов, а также оценить прогнозные ресурсы.

В период с 15 июня по 31 июля геологоразведочной компанией Mineral Exploration Network (Finland) Ltd., в состав которой входят в основном студенты российских вузов, был проведен ряд работ с целью поисков месторождений золота в пределах группы лицензий Пилола (общей площадью 18,5 км<sup>2</sup>) в Восточной Финляндии. Как и большая часть территории Карело-Кольского региона, территория Восточной Финляндии характеризуется практически повсеместным развитием покровно-ледниковых отложений, с чем и связаны определенные проблемы при выборе геологически эффективных и экономически целесообразных способов проведения геохимических поисков.

Группа лицензий Пилола, а также прилегающие территории расположены в пределах зеленокаменного пояса Кухмо, возраст которого 2800-2750 млн. лет, и его гранито-гнейсового обрамления. Пояс характеризуется меридиональным простиранием и сложен метаморфизованными вулканитами основного и ультраосновного состава [Geol. Surv., 2005].

Обоснованием для выделения данного участка послужило наличие установленной интенсивной геохимической аномалии золота, а также золотой минерализации, вскрытой скважинами колонкового бурения Геологической Службой Финляндии [Geol. Surv., 2002]. По данным колонкового бурения была установлена прямая и значимая корреляционная связь содержания золота и мышьяка, что стало обоснованием для использования мышьяка в качестве элемента-индикатора на данном участке работ, а интенсивные мышьяковые аномалии считать поисковым признаком при выделении участков перспективных для дальнейшего исследования.

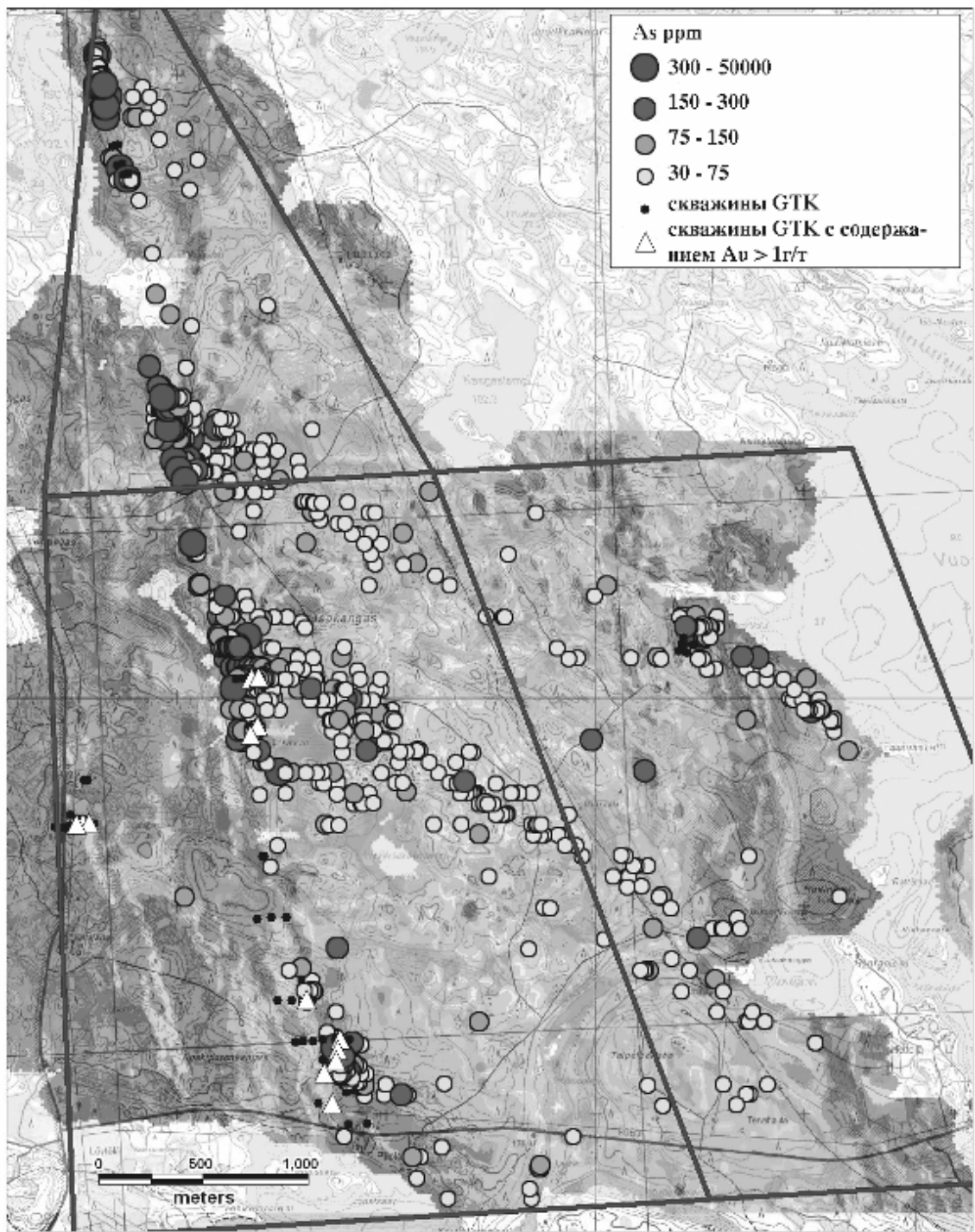
Компанией MEN (Finland) был выбран и использован комплекс методов геохимического опробования, позволивший в короткие сроки уточнить границы известных минерализованных зон и выявить новые высокоперспективные участки.

Основным методом являлось геохимическое опробование рыхлых отложений с применением ручного пробоотборника «Лепесток», позволившее отобрать за период работы более 20 тысяч проб, которые в свою очередь оперативно анализировались на портативном рентгенофлуоресцентном анализаторе. На данной территории с её ландшафтными особенностями и широко распространенным чехлом рыхлых отложений повышенной мощности, при условии финансовых и временных ограничений, метод оказался идеально рентабельным. Пробоотбор осуществлялся быстро, а анализ на полевом РФА практически кроме времени оператора ничего не стоит.

Параллельно поискам по вторичным ореолам рассеяния проводилась детальная наземная магнитная съемка, опробование редких обнажений и валунное картирование с анализом валунов с видимой минерализацией.

Аномалии, обнаруженные с помощью опробования «Лепестком», заверялись глубинным геохимическим опробованием с помощью мотобура «Кобра», позволявшим проводить тиллеву съемку на глубинах до 15 м. Этот метод пробоотбора существенно увеличил эффективность и достоверность проводимых работ.

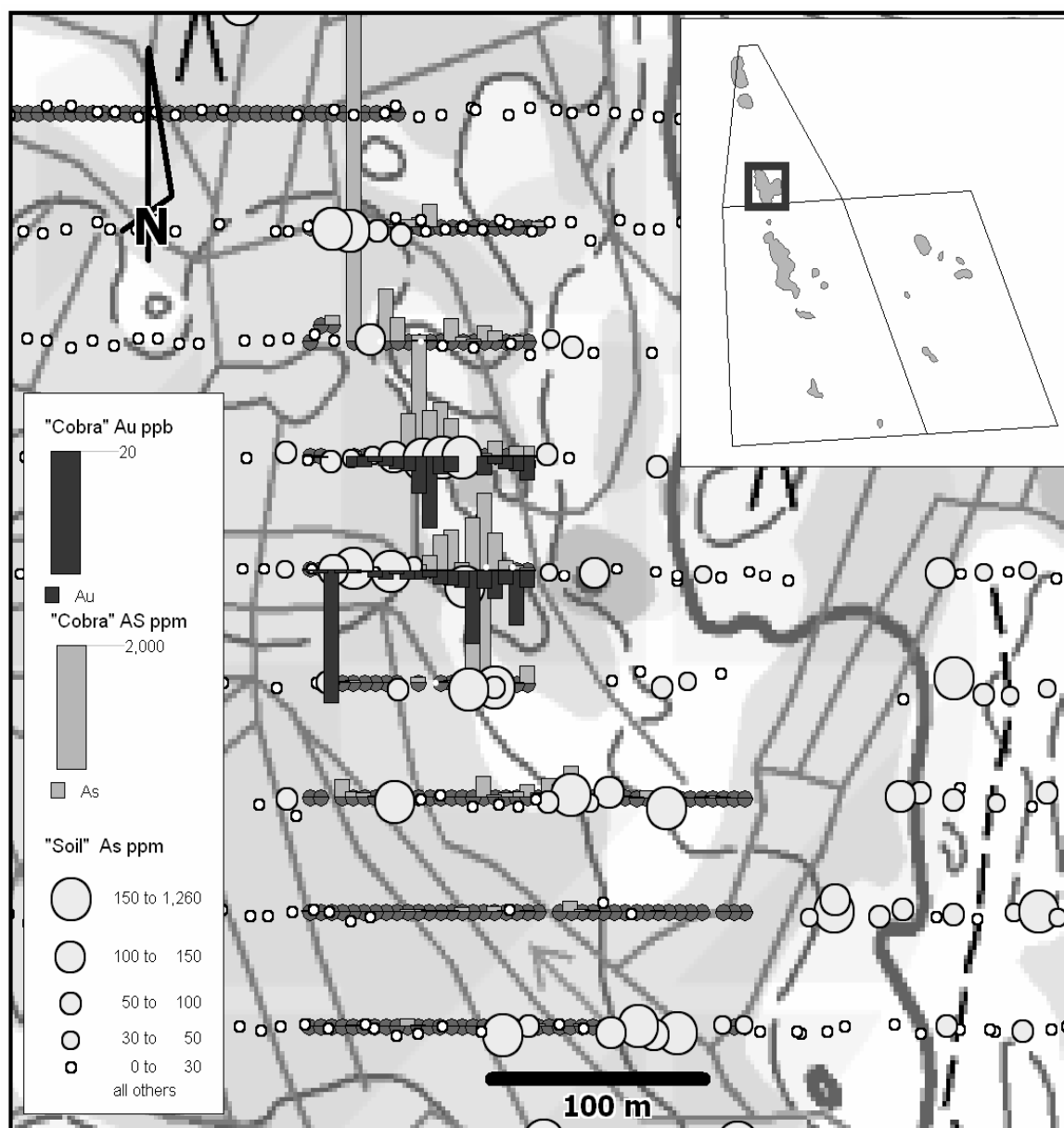
Несомненно, глубинное опробование требует большего времени. Поэтому оно выполнялось в пределах наиболее перспективных аномалий выделенных по комплексу признаков.



**Рис. 1.** Совмещенная карта результатов детальной наземной магнитной съемки, геохимического опробования «лепестком», а также скважин Геологической Службы Финляндии.

Пробы по нескольким профилям, вскрывающим аномалии, были проанализированы на золото. Результаты подтвердили пространственное совпадение аномалий мышьяка и золота. Кроме того, все известные рудные пересечения в скважинах Геологической Службы Финляндии находятся в пределах интенсивных аномалий мышьяка и контролируются контрастными градиентными зонами магнитного поля (рис. 1, 2).

Принято решение, что высокая плотность опробования рыхлых отложений и анализ содержаний мышьяка в комплексе с детальной наземной магнитной съемкой в данных условиях позволяет однозначно определять цели для постановки буровых работ.



**Рис. 2.** Пример результатов детальных глубинных геохимических поисков на одном из перспективных участков на территории лицензий Пилола.

Необходимо отметить, что лицензии Пилола были изначально выбраны исходя из методов доступных компании, условий проведения поисков и ожидаемой связи золота и мышьяка.

#### *Литература:*

Pietikäinen K., Halkoaho T., Hartikainen A., Niskanen M. & Tenhola M. 2005. Itä-Suomen arkeiset alueet II-hankkeen toiminta vuosina 2001–2004 Kuhmon, Nurmeksen, Lieksan ja Hyrynsalmen alueilla. Geol. Surv. Finland report M19/4411/2005/1.

Luukkonen E., Halkoaho T., Hartikainen A., Heino T., Niskanen M., Pietikäinen K. & Tenhola M. 2002. Itä-Suomen arkeiset alueet -hankkeen toiminta vuosina 1992–2001 Suomussalmen, Hyrynsalmen, Kuhmon, Nurmeksen, Rautavaaran, Valtimon, Lieksan, Ilomantsin, Kiihtelysvaaran, Enon, Kontiolahden, Tohmajärven ja Tuupovaaran alueella. Geol. Surv. Finland, Report M19/4513/2002/1.

# ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ КИМБЕРЛИТОВ ТРУБКИ ОБНАЖЕННАЯ

Эсенкулова С.А

Научный руководитель – внс Костровицкий С.И.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, esenkulova@igc.irk.ru*

В пределах Куойкского поля расположено около 100 тел, которые представлены трубками и жилами, штоками и дайками различного состава.

Трубка Обнаженная [Томшин, 1975] находится в пределах Куойкского поля и расположена в правом борту долины р. Куойка в 12 км от ее устья. Трубка выходит на дневную поверхность, хорошо обнажена с трех сторон, и поэтому является памятником геологического значения. Открыта трубка была в 1957 году, геологом Амакинской экспедиции Галкиным И.Н. Высота обнажения – до 20 м, его протяженность составляет 60-70 м, общая площадь коренных выходов кимберлитов превышает 500 м<sup>2</sup>. Кимберлитовое тело имеет в плане форму эллипса. Породы трубки прорывают доломиты нижнего кембрия.

Трубка Обнаженная сложена кимберлитами брекчиевой структуры карбонат-серпентинового состава с относительно большим количеством реликтового оливина. Порфиновые вкрапленники в кимберлите представлены оливином, ромбическим и моноклинным пироксенами. Цемент сложен двумя типами текстур - массивной и автолитовой.

Кимберлитовые брекчии содержат редкие включения автолитов с высокими содержаниями TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, некоторые из них насыщены слюдой. Количество глубинных мантийных ксенолитов составляет 5-40 %, их распределение в кимберлитах весьма неравномерно. Ксенолиты представлены гранат-, шпинель-содержащими лерцолитами, пироксенитами и эклогитами. В трубке Обнаженная выделяются два столба сечением примерно 1.5 м на 1 м, которые насыщены глубинными включениями.

Были изучены химический и редкоэлементный составы кимберлитов трубки Обнаженная (табл. 1 и 2). Химический состав кимберлитов характеризуется широкими вариациями (табл. 1) основных оксидов Ti, Al, Mg и др. Изменчивость составов кимберлита обусловлена проявлением процессов дифференциации первичного расплава, а также вторичных процессов, в первую очередь, наложенной карбонатизации.

Кимберлиты трубки Обнаженная характеризуются высокомагнезиальным составом, хотя, следует заметить, кимберлиты трубок северных полей преимущественно сложены магнезиально-железистым и железисто-титанистым типами. К высокомагнезиальным типам относятся алмазоносные кимберлиты южных полей.

Тяжелая фракция кимберлита сложена типичным для кимберлитов набором минералов основной массы и минералов-спутников: оливины, гранаты, хромшпинелиды.

Оливин является одним из основных минералов кимберлита. Поверхность зерен оливина корродированна. Форма зерен большей частью угловатая, неправильная, встречается оливин и округлой формы. Цвет оливина преимущественно светло-зеленый. По химическому составу оливин является высокомагнезиальным. Форстеритовый минал оливина составляет 92-94 %.

Гранат представлен округлыми, иногда несколько сплюснутыми зернами. Реже наблюдаются неправильные угловатые зерна крупных размеров (1,5-2 см). Цвет гранатов светло-малиновый, темно-малиновый, светло-оранжевый.

**Таблица 1.** Средний химический состав кимберлитов трубки Обнаженная (число образцов - 31)

	Среднее	Минимум	Максимум
SiO <sub>2</sub>	31.35	20.67	43.04
TiO <sub>2</sub>	0.89	0.26	4.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.58	1.18	14.59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.38	7.36	10.80
MnO	0.16	0.09	0.43
MgO	30.59	14.41	37.39
CaO	9.24	1.55	20.42
Na <sub>2</sub> O	0.18	0.08	1.97
K <sub>2</sub> O	0.95	0.52	2.80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.51	0.08	1.32
H <sub>2</sub> O	7.64	3.89	12.04
CO <sub>2</sub>	7.27	1.22	16.04

**Таблица 2.** Средний состав редких элементов кимберлитов трубки Обнаженная, в г/т

	Среднее	Минимум	Максимум	Число образцов
Cr	777.39	285	1130	23
Ni	1371.87	280	2320	23
Co	91.96	50	145	23
Sc	5.52	2	20	23
V	110.00	50	210	23
Cu	73.91	20	275	23
Pb	11.65	2	24	31
Sr	1212.58	140	2800	31
Ba	907.74	200	4000	31
Li	21.42	7	153	31
Rb	37.35	15	160	31
U	8.23	3	18	31
Th	19.58	1	44	31
Zr	130.22	10	200	23
Nb	255.71	90	440	7

Разделение гранатов [Костровицкий и др., 2009] проводится на основе известной двойной диаграммы Н.В.Соболева в координатах Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO, в которой выделены парагенетические группы гранатов (табл. 3).

Поля составов гранатов данных групп жестко закреплены параметрами линий, проведенных исследователями для разграничения дунит-гарцбургитового (алмазоносный), лерцолитового и верлитового парагенезисов.

График зависимости Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO (рис. 1) показывает, что для гранатов трубки Обнаженная характерно преобладание 5-го пироксенито-вебстеритового парагенезиса. Гранаты дунит-гарцбургитового парагенезиса в трубке не встречаются. Трубка Обнаженная является неалмазоносной.

Пикроильменит отсутствует или встречается в единичных зернах. Отсутствие пикроильменита очень характерно для высокомагнезиальных кимберлитов.

Хромшпинелиды относятся к аксессуарным минералам. Форма зерен обломочная, угловатая. Цвет смоляно-черный, но по тонким трещинкам можно наблюдать точечное просвечивание буровато-красного цвета.

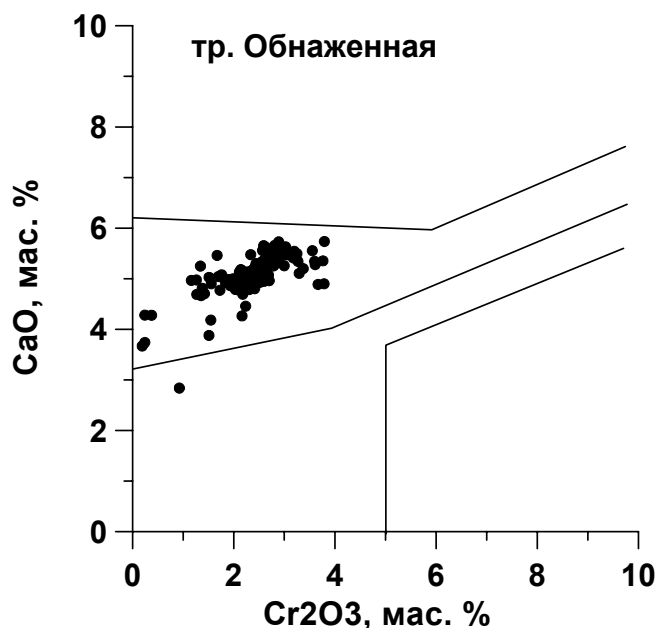
Химический состав хромшпинелидов варьирует в следующих интервалах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (от

15 до 48.8 %), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (от 19 до 52.3 %), MgO (от 11 до 19 %), FeO (от 10 до 23 %). Содержание TiO<sub>2</sub> в шпинелидах – крайне низкое, варьирует в интервале 0-0.83 %.

**Таблица 3.** Соотношение парагенетических групп граната в трубке Обнаженная [Костровицкий и др. 2009]

Трубка	Число анализов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	всего
Обнаженная	183	1,64	0	0,55	0	96,72	1,09	0	0	0	100

Примечание: В таблице следующие парагенезисы: 1 - эклогитовый; 2 - эклогитоподобный, коровый; 3 - дунит-гарцбургитовый, низкохромистый; 4 - дунит-гарцбургитовый, высокохромистый; 5 - пироксенит-вебстеритовый; 6 - лерцолитовый, среднехромистый; 7 - лерцолитовый, высокохромистый; 8 - верлитовый; 9 - дунит-гарцбургитовый, алмазоносный.



**Рис. 1.** График зависимости CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для гранатов из кимберлитов трубки Обнаженная. Примечание: линии на графике – поля составов генетических типов граната.

#### Выводы:

1. Кимберлиты трубки Обнаженная характеризуются высокомагнезиальным составом.
2. Тяжелая фракция трубки Обнаженная сложена типичным составом минералов-спутников для высоко-Mg кимберлитов: оливины, гранаты и хромшпинелиды. Пикроильменит в кимберлитах трубки практически отсутствует.
3. Гранаты из тяжелой фракции кимберлитов преимущественным образом относятся к пироксенито-вебстеритовому неалмазоносному парагенезису.

#### Литература:

- Брахфогель Ф.Ф. Геологические аспекты магматизма северо-востока Сибирской платформы. – Якутск. – 1984. – 128 с.
- Бобриевич А.П., Илупин И.П., Козлов И.Т., Лебедева Л.И., Панкратов А.А., Смирнов Г.И., Харьков А.Д. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. – М.: Недра. – 1964.
- Илупин И.П., Каминский Ф.В., Францесон Е.В. Геохимия кимберлитов. – М.: Недра. – 1978. – 352 с.

- Милашев В.А. Кимберлитовые провинции. – Л.: Недра. – 1974.
- Милашев В.А. Петрохимия кимберлитов Якутии и факторы их алмазоносности. – Л.:Недра. – 1965.
- Костровицкий С.И., Алымова Н.В., Яковлев Д.А. Отчет по хоз.договору № 702 «Изучение типохимизма МСА из шлиховых ореолов и коренных источников нижнего и среднего течения реки Оленек» (объект Нижне-Оленекский). – 2009.
- Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. – Новосибирск: Наука. – 1974.
- Томшин М.Д. Ксенолиты траппов из кимберлитовой трубки Обнаженная // Магматические образования северо-востока сибирской платформы [сб. ст.]. – Якутск: Якутский филиал СО АН СССР. – 1975. – С. 147-157.

# **ГЕОХИМИЯ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ**

## **МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТАНОМАГNETИТ-ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ, РОССИЯ**

Бадмацыренова Р.А.

*ГИН СО РАН, Улан-Удэ, brose@gin.bsnet.ru*

Эндогенные титаномагнетит-ильменитовые руды представляют интерес в качестве объектов, изучение которых способствует решению ряда петрологических проблем. Одной из них является выяснение характера связи с щелочно-основными и основными комплексами пород и способа отделения, обогащенных фосфором систем. Начиная со второй половины XX в. титаномагнетит-ильменитовые руды многих месторождений стали расцениваться как один из ведущих промышленных типов железорудного и ванадиевого сырья, а отдельные типы этих руд – как важный источник получения титана. Такие месторождения разведаны во многих странах мира – ЮАР, Канаде, Норвегии, КНР, Украине, но более всего – в России. Они известны на Урале, в Карелии, Восточном Саяне, Забайкалье, на Дальнем Востоке.

### ***Геологическое строение***

Арсентьевский габбро-сиенитовый массив входит в группу титаноносных массивов, которые относятся к Моностойскому комплексу интрузивных пород. Арсентьевский массив расположен в центральной части хребта Моностой, на левобережье пади Маргетуй (Соленопадская). Обнаженная часть массива занимает около 20 км<sup>2</sup>. Массив описывался как интрузив центрального типа [Богатиков, 1966], ядро которого сложено габброидами, а периферические части – сиенитами. В плане массив имеет овальную форму, слегка удлиненную в меридиональном направлении. Габброиды занимают южную часть массива, сиениты – северную. Контакт габброидов с вмещающими породами и с прорывающими их сиенитами неровный, с многочисленными бухтообразными затеками и выступами сиенитов в габбро. Габброиды на всех участках своего распространения в большей или меньшей степени расслоены. Наиболее выразительно расслоенность габброидной серии проявлена в северной и южной частях массива. Здесь она выражена чередованием лейкократовых и меланократовых прослоев.

К Арсентьевскому массиву приурочено месторождение титаномагнетит-ильменитовых руд, которые связаны с габбро [Кислов и др., 2009]. Преобладающими формами рудных тел являются линзовидная и жилообразная, реже наблюдаются изометричная или угловатая с многочисленными апофизами. Мощность изменяется от десятков см до 3-10 м. Эти руды имеют резкие контакты с габбро, и приурочены к тектоническим зонам в породах габброидной серии. На контактах здесь обычно наблюдаются небольшие зоны рассланцевания, габбро сильно амфиболизировано.

### ***Классификация руд***

На Арсентьевском массиве нами выделены два типа руд: син- и эпигенетические руды. По количественному содержанию магнетита и ильменита сингенетические руды делятся на рассеянно-вкрапленные и густовкрапленные руды:

*Сингенетический тип:*

*Рассеянно-вкрапленные руды* характеризуется содержанием Fe-Ti окисно-рудных



минералов до 10 %. Этот тип минерализации является характерным для оливиновых и нормальных габброидов. К этому типу относятся габбро, пироксениты. Обособления вкрапленных руд развиты среди наиболее сильно дифференцированных участков интрузии, где чередуются габбро с переходами к керсутитовому габбро. Для этого типа оруденения характерно присутствие как идиоморфных зерен титаномагнетита, так и ксероморфных по отношению к силикатам образований, что, по видимому, указывает на длительность и многоэтапность процессов кристаллизации этого минерала.

Рудные минералы, представленные магнетитом и ильменитом, этих пород, как правило, образуют сидеронитовую вкрапленность, которая выполняет промежутки между зернами силикатов. Следует отметить тесную ассоциацию титаномагнетита с апатитом.

Количество рудных минералов в *густовкрапленных рудах* достигает 20-40 об. %. По минеральному составу эти руды делятся на титаномагнетит-ильменитовые и апатит-титаномагнетит-ильменитовые. В последних содержание апатита доходит до 10-15 об. %. Главные рудные минералы представлены магнетитом и ильменитом. Между собой они находятся в тесной ассоциации, образуя неправильной формы ксеноморфные агрегаты в интерстициях зерен силикатных минералов и кристаллизуясь всегда после них. Размер зерен варьирует от 0.04 до 2-3 мм. В незначительных количествах рудные минералы отмечаются в виде более мелких включений в пироксене, керсутите и плагиоклазе. Наблюдается как “гомогенный” магнетит, имеющий состав, близкий к теоретическому, так и высокотитанистый со структурой распада твердого раствора в виде пластинок ильменита. Ильменит также имеет непостоянный состав, выражающийся в присутствии в разных количествах  $Fe^{3+}$ .

Кроме магнетита, ильменита и апатита, руды слагаются переменным количеством оливина, пироксена и плагиоклаза. Встречаются амфиболы и биотит. В незначительном количестве во вкрапленных апатит-титаномагнетит-ильменитовых рудах присутствуют сульфиды и шпинель, содержание которой значительно ниже, чем в сплошных рудах.

Вокруг плагиоклаза на контакте с магнетитом развита амфиболовая каемка с эмульсиями магнетита и каемка керсутита. В нерудных участках породы встречаются мелкие 0.1 мм идиоморфные зерна магнетита с игольчатыми структурами распада ильменита, реже сростки магнетита и ильменита с включениями рутила. Контакты магнетита и ильменита зазубрены.

Перечисленные признаки указывают на более позднюю кристаллизацию окисно-рудных минералов по сравнению с силикатами и насыщенность летучими рудоносного расплава, в частности фосфором и фтором.

*Эпигенетический тип:*

К этому типу относятся массивные (сплошные) руды. Наибольшим распространением эти руды пользуются в расслоенной серии в северной и северо-восточной части массива. Они представляют промышленный интерес. Минеральный состав сплошных руд довольно однообразен. Они на 70-90 % представлены агрегатом магнетита, титаномагнетита и ильменита. Магнетит несколько преобладает (иногда в 2-3 раза) над ильменитом. По сравнению с вмещающими их вкрапленными рудами зерна рудных минералов здесь более крупные (до 3-5 мм). В незначительных количествах в рудах присутствуют сульфиды (пирит, пирротин, халькопирит, марказит и пентландит), которые обычно образуют отдельные мелкие зерна и, реже, их агрегаты. Характерной особенностью сплошных руд является постоянное присутствие в незначительных количествах апатита и повышенное содержание шпинели, количество которой в отдельных образцах достигает 10-30 %. В сплошной массе рудного вещества

наблюдаются включения силикатных минералов (плагноклаз, пироксен, керсутит).

### **Минералогия**

Рудные минералы пользуются широким распространением во всех типах оруденения. Они относятся к двум классам: окисные минералы и сульфиды. Главными рудными компонентами являются Fe-Ti окисно-рудные минералы, сульфиды играют резко подчиненную роль.

Ильменит в сингенетических рудах наблюдается в виде: отдельных анизотропных зерен. Он представлен зернами с различной степенью идиоморфизма размером 0.2x0.3 мм, 3x3 мм, обычно около 1 мм. В более крупных зернах ильменита заметно полисинтетическое двойникование и иногда видны тонкие (около 0.001 мм) вроски гематита, ориентированные параллельно спайности в ильмените. Свободный ильменит в густовкрапленных апатит-титаномагнетитовых рудах часто содержит включения апатита и очень редко сульфидов. Обычно если свободный ильменит и титаномагнетит присутствуют примерно в равных количествах, то ильменит является более идиоморфным минералом по отношению к титаномагнетиту. С увеличением отношения титаномагнетит: ильменит разница в степени идиоморфизма между этими двумя минералами исчезает.

Ильменит в структуре распада твердого раствора пользуется очень широким распространением в массивных и густовкрапленных рудах Арсентьевского массива и отличаются большим разнообразием.

Менее распространены в массивных рудах грубые прорастания ильменита и магнетита в виде пластин толщиной от 0.3 до 2.0 мм. Эта структура может быть названа грубопластинчатой. Боковые плоскости выделений ильменита обычно прямолинейны, а торцовые зазубрены.

Ильменит в виде включений в силикатах. Эта разновидность ильменита пользуется незначительным распространением. Наиболее железистые разновидности характерны для вкрапленных руд.

Магнетит сингенетических руд встречается в виде: пылевидного магнетита, связанного с оливином и с биотитом; тонких (0.01-0.2 мм) прожилков, секущих титаномагнетит и породообразующие минералы; реакционных кайм между ранее образовавшимся оливином и ромбическим пироксеном. Важнейшей особенностью магнетита массивных руд является обогащенность  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  относительно магнетита вкрапленных руд.

По данным микронзондового анализа показано, что магнетиты, ильмениты, амфиболы и биотиты сплошных руд значительно богаче  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $MgO$ , чем минералы вкрапленных руд, а апатит содержит меньше фтора. При этом ильменит и магнетит из структур распада твердого раствора по сравнению с их зернистыми обособлениями заметно обогащены  $Al_2O_3$  и  $MgO$ . Поскольку массивные и сингенетические руды имеют тесную пространственную ассоциацию, то, в целом, оруденение имеет ликвационно-кристаллизационный генезис.

### *Литература:*

Богатиков О.А. Петрология и металлогения габбро-сиенитовых комплексов Алтае-Саянской области. – М.: Наука. – 1966. – 365 с.

Кислов Е.В., Гусев Ю.П., Орсов Д.А., Бадмацыренова Р.А. Титаноносность Западного Забайкалья // Руды и металлы. – 2009. – № 4. – С 3-12.

Zhou M.-F., Robinson P.T., Leshner C.M., Keays R.R., Zhang C.-J., Malpas J. Geochemistry, Petrogenesis and Metallogenesis of the Panzhihua Gabbroic Layered Intrusion and Associated Fe-Ti-V Oxide Deposits, Sichuan Province, SW China // J. of Petrology. – 2005. – V. 46. – № 11. – P. 2253-2280.

# МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИЧУНЬ В ЮГО-ВОСТОЧНОМ КИТАЕ

Вэнь Ц., Баданина Е.В., Чжоу Ц.

*СПбГУ, Санкт-Петербург, wen6498611@yandex.ru*

Целью данного исследования являлось изучение минералогии и геохимии редкометальных гранитов танталового месторождения Ичунь, расположенного в провинции Цзянси юго-восточного Китая.

Ичуньское (Яшаньское) танталовое месторождение связано с интрузией биотитовых гранитов юрского возраста. Возраст биотитовых гранитов оценивается в 159 млн лет, мусковитовых гранитов основного объёма массива – в 131 млн лет [Lu et al., 1975]. Танталовое месторождение находится в юго-восточной части массива, площадь его выхода на поверхность составляет порядка 9,5 км<sup>2</sup> [Wang et al., 2004].

Ичуньское месторождение уникально по своей геохимической специализации – F, P, Li, Cs, Ta и минеральному составу слагающих его парагенезисов. Альбитизированные граниты этого массива содержат в числе породобразующих минералов – Cs-лепидолиты и P-содержащие КПШ, среди акцессорных минералов фосфаты – апатит и амблигонит-монтебразит, поллуцит, флюорит, циркон, Cs-берилл, в числе рудных минералов – колумбит-танталит, воджинит, Та-микролит, Та-касситерит, сфалерит.

Ичуньский массив вскрыт многочисленными разведывательными и эксплуатационными скважинами до глубины 250 м. Ичуньский массив представляет собой разрез дифференциатов пород, где снизу вверх последовательно сменяются: средне-крупнозернистые протолитионитовые граниты ⇒ среднезернистые микроклин-альбитовые протолитионит-мусковитовые граниты ⇒ мелкозернистые альбитизированные мусковит-лепидолитовые граниты ⇒ мелкозернистые альбит-лепидолитовые граниты ⇒ альбитизированные и грейзенизированные топаз-лепидолитовые граниты и грейзены.

Наши исследования гранитов Ичуньского массива методом РСФА (Innovox DeLta(США)) показали, что в ряду гранитов от ранних крупнозернистых протолитионитовых гранитов к мелкозернистым альбитизированным мусковитовым гранитам и далее к лепидолит-альбитовым падает содержание Sr от 39 до 3 ppm при незначительном росте Rb от 707 до 1051 ppm, Zn от 48 до 87 ppm, Sn от 59 до 167ppm. В существенно альбитизированных и грейзенизированных топаз-лепидолитовых гранитах апикали массива наблюдается резкий скачок в содержании Rb (до 3436 ppm), Li (до 5587 ppm), Cs (до 1625 ppm), Be (до 192 ppm), Ta (до 150 ppm) и W (от 32 до 77 ppm) и падение Zn (до 21 ppm) и Sn (до 92 ppm). При этом в разрезе изучаемых пород стабильно падает содержания Fe (от 5170 до 249 ppm). Zr/Hf-отношение уменьшается от 22 до 5, отражая падение относительной щёлочности.

ICP-MS анализ пяти образцов гранитов на редкие и редкоземельные элементы показал падение содержания всей группы РЗЭ от ранних протолитионитовых гранитов к поздним альбитизированным топаз-лепидолитовым (от 67,95 до 0,51 ppm сумма РЗЭ). В этом же ряду пород уменьшается La/Yb отношение и растёт Eu-аномалия.

Изучение слюд из разреза пород гранитов массива методом электронного микроанализа на приборе Cameca SX-100 (ГЕОХИ, Москва) и JEOL JSM-651a (ИГГД, Санкт-Петербург) показало, что на классификационных диаграммах [Лапидес и др., 1977] слюды из глубоких горизонтов соответствуют протолитионитам и железистым фенгит-

мусковитам. Для протолитионита характерно высокое содержание, с одной стороны, титана (до 2,2 масс. %  $TiO_2$ ) и магнезия (до 2,4 масс. %  $MgO$ ), с другой - фтора до 5, 2 масс. %  $F$ , рубидия (до 0,8 масс. %  $Rb_2O$ ) и цезия (до 1 масс. %  $Cs_2O$ ). Железистые фенгит-мусковиты (до 3,6 масс. %  $FeO$ ) отличаются повышенным содержанием фтора (до 2,75 масс. %). Далее в разрезе пород массива наблюдается постоянное присутствие мусковита, кроме самых верхних горизонтов, где вся слюда представлена лепидолитом. В мусковитах от ранних дифференциатов гранитов к поздним падает содержание (в масс. %) титана (от 0,58 до 0,17  $TiO_2$ ), магнезия (от 1,28 до 0,03  $MgO$ ) и растёт содержание марганца (от 0,21 до 1,15  $MnO$ ), лития (от 0,3 до 1,4  $Li_2O$ ), рубидия (от 0,36 до 0,83  $Rb_2O$ ).

Методом электронно-микронного анализа в наиболее поздних танталоносных альбитизированных топаз-лепидолитовых гранитах нами обнаружены уникальные Cs-лепидолиты – Cs-аналог полилитононита, впервые описанный в работе Р. Ванга [Wang et al., 2004]. Они образуют включения (до 10 мкм) в кварце и полевом шпате. Содержание цезия в них достигает 26,2 масс. %  $Cs_2O$ , причём цезий почти полностью замещает в структуре калий. Для них характерно резко пониженное содержание алюминия – порядка 18 масс. %  $Al_2O_3$  и фтора – до 5,3 масс. %.

Специализация гранитов на фосфор подтверждается присутствием различных фосфатов: F-апатита (до 5,45 масс. %  $F$ ), монацита и ксенотима в протолитононитовых гранитах. Состав монацитов близок к составу монацитов из протолитононитовых гранитов Орловского массива Li-F гранитов в Забайкалье и по содержанию Ca, Th, U соответствует минералу с повышенным хуттонитовым миналом, что свидетельствует о замещении U и Th  $\Rightarrow$  РЗЭ [Forster, 1988a]. Ксенотимы Ичуньского массива также схожи с ксенотимами из гранитов глубоких горизонтов Орловского массива. На классификационной диаграмме Форстера, выделяющей разные типы гранитов по составу РЗЭ в ксентоимах [Forster, 1998б], изученные ксенотимы попадают в поле гранитов А-типа. По литературным данным известно, что в КПШ и альбитах массива установлены высокие содержания фосфора – в КПШ до 0,79 масс. %  $P_2O_5$ , в альбите – до 0,93 масс. % [Huang et al., 2002].

В топаз-лепидолитовых гранитах верхних горизонтов нами идентифицированы топаз, микролит, циркон и Ви-минерал. Судя по литературным данным, микролитовая группа минералов сильно варьирует по составу. В позиции В тантал преобладает над ниобием – в изученном нами образце содержится 79,8 масс. %  $Ta_2O_5$  и 2,3 масс. %  $Nb_2O_5$ , при содержании  $TiO_2$  ниже предела обнаружения микронзонда. В позиции А присутствуют Na (3,9 масс. %  $Na_2O$ ), Ca (7,77 масс. %  $CaO$ ), U (2,4 масс. %  $UO_2$ ). Содержание фтора – 3,32 масс. %  $F$ . Содержание гафния в цирконе достигает 6,9 масс. %  $HfO_2$ , что сходно с цирконами из редкометальных гранитов массива Бавуар, Центральный массив, Франция [Wang et al., 1992]. Содержание урана в цирконе – 5,8 масс. %  $UO_2$ , при теоретически возможном содержании  $UO_2$  в структуре циркона – 10,7 мас. % [Cuney, Brouand, 1987].

Особенности основных рудных минералов - группы колумбита-танталита изучались нами ранее и сравнивались с колумбитами-танталитами Орловского массива Li-F гранитов (Вэнь, Баданина, 2009). Основное отличие минералов этих двух объектов состоит в том, что на Орловском массиве присутствуют Fe-Mn колумбиты-танталиты в гранитах глубоких горизонтов и Mn-колумбиты-танталиты в амазонитовых рудоносных гранитах. В Ичуньском массиве эта группа минералов представлена исключительно Mn-разностью колумбитов-танталитов и по высокому содержанию танталитового минала поздние разновидности соответствуют Mn-танталиту.

Температура образования протолитононитовых гранитов Ичуньского массива по изотермам насыщения расплава цирконом [по Watson, Harrison, 1983] соответствует 700 °С, а топаз-лепидолитовых гранитов – 645 °С, что соответствует их кристаллизации из расплава. Однако состав акцессорных минералов, содержащих редкие элементы, указывает на сходство этого типа гранитов с гранитами массива Бавуара во Франции и

Орловского массива в Восточном Забайкалье, для которых характерна сложная история формирования с процессами перехода от магматического к постмагматическому и гидротермальному этапам.

### *Литература:*

Вэнь Ц., Баданина Е.В. Сравнительный анализ колумбитов-танталитов из месторождений гранитов восточного Забайкалья и юго-восточного Китая // Материалы молодежной научной конференции, посвященной памяти К.О.Кратца. г. Санкт-Петербург. 18-25 октября 2010 г. – 2009. – Т. 1. – С. 169-172.

Лапилес И.Л. 1977. Слюды редкометалльных гранитоидов. Изд. Наука о Сибирское отделение.

Cuney, M. & Brouand, M. Mineralogie et geochimie de U et Th dans le granite de Beauvoir et les micaschistes encaissants. // Geol. France. – 1987. – V. 2. – P. 247-257.

Foerster H.-J. The chemical composition of REE-Y-Th-U rich accessory minerals from peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part I: The monazite (Ce) – barbantite solid solution series. // American Mineralogist. – 1998. – V. 83. – P. 259-272.

Foerster H.-J. The chemical composition of REE-Y-Th-U rich accessory minerals from peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part II: The xenotime. // American Mineralogist. – 1998. – V. 83. – P. 1302-1315.

Huang Xiao-e, Xu Zhi-hua. Metasomatism of Jiangxi Yashan granite body and metallogenic relationship between it and rare metals // Jiangxi nonferrous metals. – 2005. – V. 19. – P. 1-4.

Lu H.Z., Shi J.X. & Yu C.M. Temperatures of petrogenesis and metallogenesis for a certain tantalum-niobium-bearing granite. // Geochimica. – 1975. – V. 3. – P. 210-221.

Schwartz M.O. Geochemical criteria for distinguishing magmatic and metasomatic albite-enrichment in granitoids – examples from the Ta-Li granite Yichun (China) and the Sn-W deposit Tikus (Indonesia). // Mineral. Deposita. – 1992. – V. 27. – P. 101-108.

Wang Ru-cheng, Fontan, F. & Monchoux, P. Minerale disseminées comme indicateurs du caractère pegmatitique du granite de Btfovior, Mfssif d'Echassieres, Allier, France. // Can. Mineral. – 1992. – V. 30. – P. 763-770.

Wang Ru-cheng, Hu Huan, Zhang Ai-cheng. Pollucite and the cesium-dominant analogue of polyolithionite as expressions of extreme Cs enrichment in the Yichun topaz-lepidolite granite, southern China // The Canadian mineralogist. – 2004. – V. 42. – P. 883-896.

Watson E.B., Harrison T.M. Kinetics of zircon dissolution and zirconium diffusion in granitic melts of variable water content // Contrib. Mineral. Petrol. – 1983. – V. 84. – P. 67-72.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КРУПНЫХ РЕЧНЫХ ДОЛИН В УСЛОВИЯХ ЗОН КРИОЛИТОГЕНЕЗА (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)**

Макшаков А.С.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, artem\_m@mail.ru*

При исследовании литохимических потоков рассеяния (ЛПР) месторождений твердых полезных ископаемых чаще всего приходится иметь дело с небольшими реками и ручьями протяженностью до 20-25 км. Опробование аллювиальных отложений таких водотоков, в значительном числе случаев, в связи с небольшой шириной долины практически не предоставляет каких-либо трудностей. Отбор проб проводится с поверхности в пределах сухой части русла временного или постоянного водотока. Вместе с тем не следует исключать из числа объектов опробования и более крупные водотоки, по которым зачастую отбор проб вообще не производится. Ширина современных долин

таких рек вследствие боковой эрозии может достигать нескольких километров. В некоторых местах долин наблюдается заболоченность поймы, русло выражено неясно, а чаще всего реки разветвляются на множество водотоков. Поэтому при опробовании рыхлых отложений крупных рек возникают определенные трудности с выбором места взятия пробы.

В таких ситуациях опробование широких речных долин рекомендуется проводить двумя параллельными линиями маршрутов, расположенными по обоим бортам [Инструкция..., 1983]. Как показали результаты проведенных нами детальных исследований по изучению ЛПР, сформировавшихся в долинах крупных водотоков, предложенный способ опробования мало эффективен. Это объясняется тем, что распределение концентраций химических элементов в аллювии таких долин крайне неоднородно от одного борта до другого, а границы самих долин часто не прослеживаются. Таким образом, для надежного выявления экзогенных аномальных геохимических полей (АГХП) при опробовании долин крупных водотоков нужны более эффективные методы.

При проведении детальных исследований было установлено, что положительный результат дает размещение профилей вкrest простирания таких долин. Исследования проводились на территории центральной части Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (Балыгычано-Сугойский прогиб, Северо-Восток России) в пределах Дукатской (реки Мал. Кэн и Кэн) и Пестринской (река Тап) Au-Ag рудно-магматических систем (РМС). Геологическое, минералогическое и геохимическое описание пород и руд этих РМС и связанных с ними месторождений наиболее полно рассмотрено в работах [Умитбаев, 1986; Сидоров и др., 1989; Белый, 1994; Кравцова, Захаров, 1996; Кравцова и др., 1996, 2003; Савва и др., 1997; Константинов и др., 1998, 2003; Двуреченская, 2001; Захаров и др., 2002; Пляшкевич, 2002; Стружков, Константинов, 2005; Кравцова, 2010].

Профили размещались вкrest простирания долин ниже устьев ручьев, дренирующих водоразделы с уже известными рудными объектами. Длина профилей по долине реки Тап – 350-500 м, по долинам рек Кэн и Мал. Кэн – 100-550 м. Расстояние между профилями – 600-1400 м и 600-5000 м, соответственно.

Отбор проб производился с поверхности в направлении от одного борта долины к другому. Опробование велось как в пределах сухой части долины, так и непосредственно из русла водотока. В пробу отбирался преимущественно песчано-илистый материал рыхлых аллювиальных отложений, который в долинах водотоков старших порядков, как правило, преобладает. Шаг пробоотбора – 5-10 м по современному руслу, 10-30 м – по речной пойме и долине. Масса пробы аллювия составила 400-500 г.

В дальнейшем все пробы тщательно высушивались и рассеивались через сито на четыре фракции: < 1 (общая), 1-3 (крупная), 0.25-1 (средняя) и < 0.25 мм (мелкая). Истирание производилось механическим путем в стальных стаканах на вибрационном истирателе до состояния пудры – 0.074 мм (~ 200 меш).

В качестве примера рассмотрим распределение содержаний основных элементов-индикаторов, характерных для Au-Ag и Ag-Pb типов оруденения (Au, Ag, Hg, Pb, Zn), по профилю, пройденному, ниже места слияния р. Мал. Кэн с р. Кэн (площадь Дукатской РМС). Ширина долины 550 м. По ее левому борту, в бассейне р. Мал. Кэн, выходит Au-Ag рудопоявление, по правому борту, в бассейне р. Кэн, выше по течению – Ag-Pb рудные зоны месторождения Тидид. Во всех фракциях аллювия, за исключением крупной, в распределении всех рассматриваемых элементов установлена отчетливая закономерность. Наиболее показательными в этом отношении оказались общая и мелкая фракции.

**Au и Hg.** В общей и мелкой фракциях аллювия наиболее интенсивно концентрируется только Au и достигает значений 0.01-0.1 г/т. Коэффициенты контрастности (КК) этого элемента колеблются в интервале значений 2-20. Для Hg

наиболее контрастные АГХП установлены только в мелкой фракции (0.05-0.1 г/т, КК = 10-20). В общей фракции, где содержание Hg не превышало 0.03-0.05 г/т (КК = 6-10), АГХП проявлены менее отчетливо. Картина распределения в двух фракциях и для Au, и для Hg практически сходная. Максимально аномальные поля концентраций Au и Hg отчетливо тяготеют к левому борту долины, т.е. к водоразделу, где находится Au-Ag рудопроявление. В пробах аллювия, отобранных по правому борту долины, концентрации Au близки к фоновым (Au не более 0.005 г/т, КК < 1). Содержание Hg также ниже (0.03-0.05 г/т, КК = 6-10).

Следует отметить, что в пробах аллювия, отобранных только в пределах русла, ниже и выше по течению рек Кэн и Мал. Кэн, при проведении площадной геохимической съемки по ЛПП 1:50000 м-ба (поисковая фракция < 1 мм), Au не было обнаружено вовсе, а концентрации Hg практически не превышали фон (0.006 г/т и менее, КК = 1.2 и менее).

**Ag** фиксируется во всех фракциях аллювия. Максимальные концентрации этого элемента достигают 1-2 г/т (КК = 10-20). Закономерности в распределении АГХП установлены только в общей и мелкой фракциях. Максимально аномальные поля отчетливо тяготеют к крайним частям обоих бортов долины. Такая закономерность обусловлена тем, что Ag является основным элементом индикатором не только Au-Ag оруденения (левый борт), но и Ag-Pb (правый борт).

Отбор проб аллювия при площадной геохимической съемке 1:50000 м-ба на участке, где был пройден профиль, не дал положительных результатов. Аномалий Ag выявлено не было.

**Pb и Zn.** Максимальные концентрации Pb (100-150 г/т, КК = 10-15) и Zn (300-400 г/т, КК = 6-8) были установлены во всех фракциях аллювия. В распределении АГХП Pb и Zn, выявленных по этим фракциям, наблюдается отчетливая закономерность. Максимально-аномальные поля Pb тяготеют как к правому, так и к левому бортам долины, Zn – только к правому. Присутствие АГХП Pb и Zn, элементов индикаторов Ag-Pb минерализации, по правому борту объясняется размывом Ag-Pb рудных зон месторождения Тидид. Повышенные же концентрации Pb по левому борту обусловлены, по-видимому, размывом нижнерудных интервалов Au-Ag зон, для которых этот элемент также характерен. Для таких интервалов характерны повышенные концентрации Pb и пониженные – Zn [Кравцова, Захаров, 1996; Кравцова и др., 1996; Кравцова, 2010].

Обращает на себя внимание то, что при проведении площадной геохимической съемки 1:50000 м-ба по ЛПП, аномалий рассматриваемых элементов не установлено. Концентрации Pb и Zn не превышали 15 и 100 г/т (КК = 1.5 и КК = 2, соответственно).

В качестве еще одного примера рассмотрим распределение содержаний главных элементов-индикаторов, характерных для Ag-Pb (Ag, Pb), Sn-Ag (Sn, Ag), Sn-W (Sn, W) и Mo-W (Mo, W) типов оруденения (Пестринская РМС). Объектом опробования выбрана долина водотока IV порядка (р. Тап), вкост простирания которой пройдено четыре профиля. Ширина долины, по которой пройдены профили, в верхнем течении реки составила 350 м, в нижнем – 550 м. По левому борту долины выходят Ag-Pb и Sn-Ag рудные зоны месторождения Гольцовое, по правому – рудопроявления: Sn-W Кальян и Mo-W Пестринское. Практически во всех фракциях аллювия в распределении рассматриваемых элементов установлена отчетливая закономерность. Наиболее показательными в этом отношении являются общая поисковая (< 1 мм) и мелкая (< 0.25 мм) фракции.

**Ag и Pb** хорошо проявлены и в общей, и в мелкой фракциях аллювия. Тем не менее, максимальные концентрации для всех этих элементов установлены в мелкой фракции: для Ag – до 60 г/т, для Pb – до 300 г/т. В общей поисковой фракции максимальные концентрации Ag достигают 40 г/т, Pb – 200 г/т.

Несмотря на различия в уровнях концентраций этих элементов, закономерности в

распределении АГХП сохраняются. Высококонтрастные геохимические поля Ag (КК = 600) и среднеконтрастные поля Pb (КК = 30) отчетливо приурочены к левому борту р. Тап, где на водоразделе между ручьями Гольцовый и Иран выходят Ag-Pb и Sn-Ag рудные зоны месторождения Гольцового. Следует заметить, что при отборе проб вдоль русла (площадная съемка 1:50000 м-ба по ЛПП, поисковая фракция < 1 мм) концентрации Ag не превышали 3 г/т (КК = 30), для Pb – 50 г/т (КК = 5). Закономерности в их распределении не установлено. Невозможно определить, к какому водоразделу принадлежит область сноса рыхлых отложений с такими содержаниями.

**Sn** во всех фракциях, кроме мелкой, проявлено относительно слабо. В мелкой фракции его содержание достаточно высокое и достигает 100-150 г/т (КК = 50-75). В то же время в крупной, средней и общей фракциях концентрации этого элемента не превышают 20-50 г/т (КК = 10-25). Это же относится и к площадной геохимической съемке 1:50000 м-ба. Здесь концентрации Sn еще ниже – от 10 г/т (КК = 5) в верхней части рассматриваемого участка, до 30 г/т (КК = 15) – в нижней.

Распределение АГХП Sn, выявленных по мелкой фракции аллювия, отчетливо закономерное. Максимальные концентрации Sn в АГХП (100-150 г/т, КК = 50-75) отмечены по левому борту (профили II и III), где выходят Sn-Ag рудные зоны, связанные с флангами Ag-Pb месторождения Гольцовое. Аномалии с высокими концентрациями Sn (50-100 г/т, КК = 25-50) фиксируются и по правому борту долины (профиль IV). Связаны они с Sn-W рудопроявлением Кальян, расположенным на водоразделе между ручьями Пестрый и Кальян (правые притоки р. Тап).

**Mo** и **W**, как элементы-индикаторы Sn-W и Mo-W оруденения, отчетливо проявлены по правому борту долины (рудопроявления Кальян, Пестринское) и только в мелкой фракции. Содержание Mo в аномалии достигают значений 10-20 г/т (КК = 10-20), W – 4-6 г/т (КК = 2-6). При этом отмечена приуроченность наиболее контрастных аномальных полей Mo к верхней части потока, под рудопроявлением Пестринское, а W – к нижней, под рудопроявлением Кальян. Такая закономерность объясняется преобладанием Mo над W в первом случае и W над Mo – во втором.

Необходимо обратить внимание на то, что низкое содержание Mo было отмечено в общей фракции аллювия как по профилям (< 10 г/т), так и при площадной геохимической съемке 1:50000 м-ба (< 6 г/т). АГХП W и в том, и в другом случае вовсе не установлены.

Таким образом, в результате детальных исследований было установлено, что выбор способа опробования крупных речных долин очень важен. Традиционное опробование вдоль русла, либо двумя параллельными линиями маршрутов, расположенными вблизи подножий обоих бортов, мало эффективно. Объясняется это тем, что для получения достоверной информации и в первом случае, и во втором, количество отобранных проб недостаточно.

Кроме того, как показал опыт проведения таких работ, выявление АГХП по ЛПП напрямую зависит от наличия рудной минерализации на склонах и водоразделах. Наибольшее содержание элементов фиксируется, главным образом, в мелкой фракции аллювия. Отбор этой фракции в долинах крупных водотоков не представляет каких-либо трудностей, т.к. рыхлые отложения здесь хорошо сформированы и мелкозем проявлен в значительных количествах.

В связи с этим, с целью более достоверного выявления аномалий в результате разномасштабных геохимических съемок по ЛПП рекомендуется проводить опробование крупных современных речных долин по профилям, ориентированным вкрест их простирания, при этом наряду с общей (< 1 мм), отбирать еще и мелкую фракцию (< 0.25 мм).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-05-00214).*



### *Литература:*

- Белый В.Ф. Геология Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН. – 1994. – 76 с.
- Двуреченская С.С. Гипергенные минералы серебряных месторождений. – М.: ЦНИГРИ. – 2001. – 258 с.
- Захаров М.Н., Кравцова Р.Г., Павлова Л.А. Геохимия пород вулканоплутонических ассоциаций Дукатского золото-серебряного месторождения // Геология и геофизика. – 2002. – Т. 43. – № 10. – С. 928-939.
- Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений / М-во геол. СССР. – М.: Недра. – 1983. – 191 с.
- Константинов М.М., Костин А.В., Сидоров А.А. Геология месторождений серебра. – Якутск: ГУП НИП «Сахаполиграфиздат». – 2003. – 282 с.
- Константинов М.М., Наталенко В.Е., Калинин А.И., Стружков С.Ф. Золото-серебряное месторождение Дукат. – М.: Недра. – 1998. – 203 с.
- Кравцова Р.Г. Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья. – Новосибирск: Изд-во «Гео». – 2010. – 292 с.
- Кравцова Р.Г., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Прокофьев В.Ю. Условия формирования золото-серебряных месторождений Северного Приохотья, Россия // Геология рудных месторождений. – 2003. – Т. 45. – № 5. – С. 452-473.
- Кравцова Р.Г., Захаров М.Н. Геохимические поля концентрирования Дукатской золото-серебряной рудно-магматической системы (Северо-Восток России) // Геология и геофизика. – 1996. – Т. 37. – № 5. – С. 28-38.
- Кравцова Р.Г., Захаров М.Н., Иванов О.П. Комплексные геохимические исследования Пестринского серебряного рудного поля (Северо-Восток России) // Геология рудных месторождений. – 1996. – Т. 38. – № 5. – С.424-436.
- Пляшкевич А.А. Минералогия и геохимия олово-серебро-полиметаллических месторождений Северо-Востока России. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН. – 2002. – 72 с.
- Савва Н.Е., Пляшкевич А.А., Петров С.Ф. Золото-серебряные и серебряные месторождения окраинно-континентальных вулканических поясов Северо-Востока России // Отечественная геология. – 1997. – № 12. – С. 6-14.
- Сидоров А.А., Константинов М.М., Еремин Р.А., Савва Н.Е., Копытин В.И., Сафронов Д.Н., Найбородин В.И., Гончаров В.И. Серебро (геология, минералогия, генезис, закономерности размещения месторождений). – М.: Наука. – 1989. – 240 с.
- Стружков С.Ф., Константинов М.М. Металлогения золота и серебра Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. – М.: Научный мир. – 2005. – 320 с.
- Умитбаев Р.Б. Охотско-Чаунская металлогеническая провинция. – М.: Наука. – 1986. – 286 с.

## **УГЛЕРОДИСТОЕ ВЕЩЕСТВО РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ**

Романова А. С., Будяк А. Е.

Научный руководитель – Развозжаева Э. А.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, adaptor2003@mail.ru*

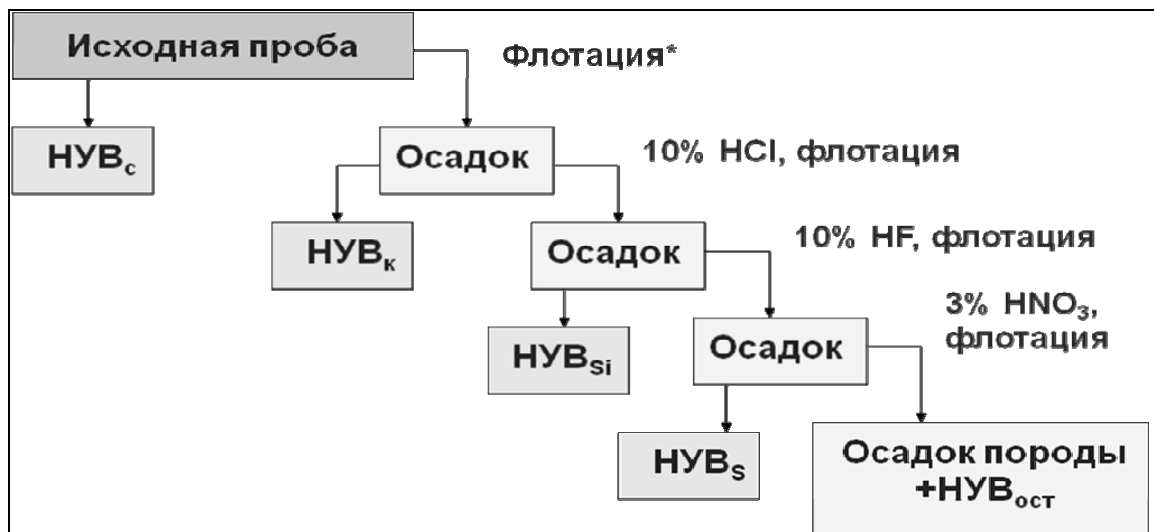
Генезис стратиформного золото-сульфидного месторождения Сухой Лог в углеродсодержащих карбонатно-терригенных осадочных породах хомолхинской свиты средне-верхне рифейского возраста, локализованного в пределах Байкало-Патомского нагорья (БПН), а также его связь с углеродистым веществом вмещающей толщи всегда вызывал повышенный интерес исследователей.

В предлагаемых материалах приведены результаты изучения нерастворимого

углеродистого вещества (НУВ) месторождения золота Сухой Лог с целью выявления его генетической связи с золоторудной минерализацией.

Основная масса рассеянного углеродистого вещества (РУВ) углистых сланцев из руд месторождения Сухой Лог представлена в виде (НУВ), являющегося неструктурированным графитоподобным веществом, возникшим в процессах катагено-метаморфогенных преобразований морских осадков докембрия. Изучение связей УВ с золотом является одним из аспектов черносланцевой проблемы золоторудных месторождений, включая месторождение Сухой Лог. Для этой цели была поставлена экспериментальная работа по дифференциации УВ, связанного с минерализацией руд месторождения.

Из исходных сланцев последовательно выделялось НУВ слюистой фракции, то есть легкая фракция, всплывающая в водной среде (НУВ - свободное). Далее порода обрабатывалась кислотами: соляной (НУВ - карбонатное), плавиковой (НУВ - силикатное), азотной (НУВ - сульфидное) и остаточное (остаток от породы) (Развозжаева, 1983). Таким способом НУВ руд разделено на ряд фракций: «свободное», карбонатное (НУВ - карбонатное) и т.д. (рис. 1) [Развозжаева, 1983]



**Рис. 1.** Схема анализа. НУВ<sub>с</sub>- свободное; НУВ<sub>к</sub>- карбонатное; НУВ<sub>Si</sub>- силикатное; НУВ<sub>S</sub>- сульфидное; НУВ<sub>ост</sub>- остаточное. \* - проба+H<sub>2</sub>O+петролейный эфир.

**Таблица 1.** Результаты анализа золота в продуктах выщелачивания углеродистого сланца рудной зоны месторождения Сухой Лог, г/т.

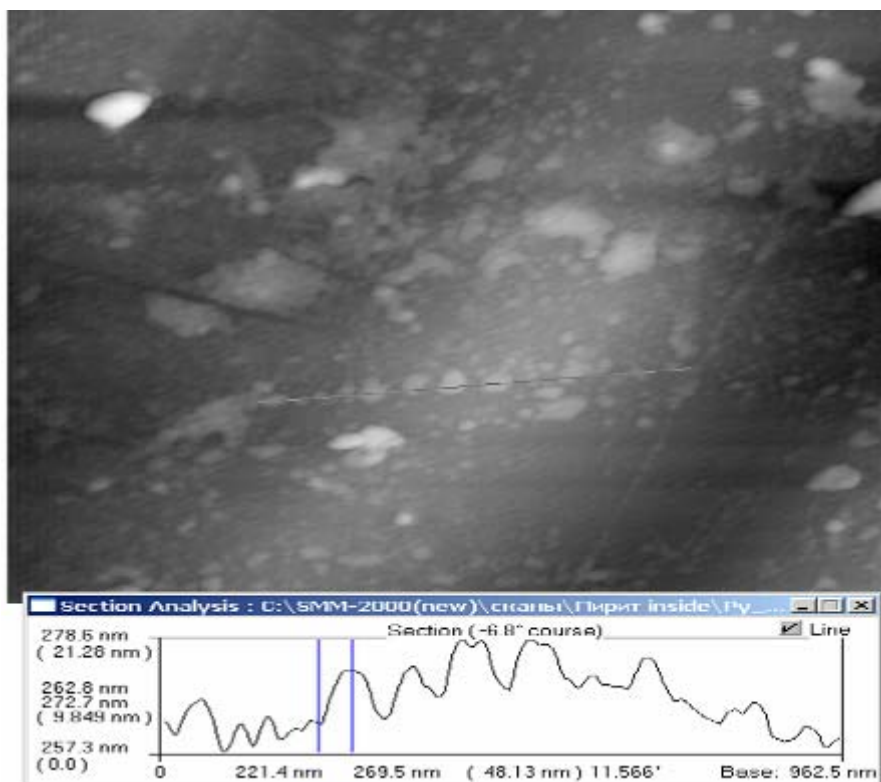
Осадок	Сорг., масс. %	НУВ		Кислый фильтрат	Бумажный фильтр	Взвесь
		П-П	АЭА	ЭАА, мкг/л	ПП	ПП
Отмучивание		81,3	60	0,14	0,6	<0.03
<b>Выщелачивание:</b>						
Соляно-кислое	18,1	17,8	10	0,1	0,1	<0.03
Фтористо-водородное	9,7	7,8	40	1,5	Не опр.	0.8
Азотно-кислое	28,9	89,7	60	20,7	1,7	Не опр.
Сухой остаток	0,26	8,4	4	-	-	-

Примечание: Методы анализа: ПП – печь-пламя, ЭАА – экстракционный атомно-абсорбционный анализ, АЭА – атомно-эмиссионный анализ.

Выделенное НУВ анализировалась на золото методом атомно-абсорбционной и

атомно-эмиссионной спектроскопией (табл. 1). В данной работе рассмотрена сульфидная фракция НУВ, выделявшаяся после растворения пиритов. Эта фракция является самой углеродистой и одной из самой золотоносной по сравнению с продуктами этого ряда дифференциации НУВ.

Кроме исследования сульфидной фракции НУВ, были проведены работы на кристаллах пирита (электронная микроскопия) [Таусон, 2009]. Из результатов анализа следует, что пирит покрыт сульфокси-анионами и НУВ, содержание которого не удалось понизить при длительном травлении (глубина до 400 нм). В углероде обнаружено высокодисперсные частицы золота, подобные «невидимому» золоту. В сколах также обнаружено НУВ, высокодисперсное золото и углеродистые фазы (рис. 2).



**Рис. 2.** Атомно-силовой микроскоп (сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения) - изображение поверхности скола кристалла золотоносного пирита

Таким образом, изучение сульфидной фракции НУВ и кристаллов отдельно взятых пиритов свидетельствует о том, что совместное нахождение углерода-золота-пирита (миктопарагенезис), констатирует их синхронное осаждение на одной из стадии рудогенеза. Идентификация гетероэлементов (O, S, N) и обнаружение органических фаз (в углеродистой матрице с золотом) внутри пиритов, показывают на возможность транспортировки золота в виде металлоорганических соединений в составе растворимой компоненты (РУВ углистых сланцев), и их участие в процессах рудообразования.

#### *Литература:*

Развозжаева Э.А. Метод фракционирования нерастворимого органического вещества осадочно-метаморфических пород // Литология и полезные ископаемые. – 1983. – Т. 3 – С. 814-823.

Таусон В.Л., Немеров В.К., Развозжаева Э.А., и др. Парагенетические отношения пирита, углерода и золота на месторождении Сухого Лог и типоморфизм поверхности пирита. // ДАН. – 2009. – Т. 426. – № 4. – С. 528-532.

# ПОВЕДЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАНАТАХ ИЗ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ ХАНГИЛАЙСКОГО РУДНОГО УЗЛА В ВОСТОЧНОМ ЗАБАЙКАЛЬЕ

Сенина А.Д., Баданина Е.В.

*СПбГУ, Санкт-Петербург, seninanastasiya@yandex.ru*

Среди разнообразия аксессуарных минералов гранатам из мелкозернистых рудоносных редкометальных гранитов в литературе уделяется исключительно мало внимания. Это связано, во-первых, с трудностью выделения минерала, размер зёрен которых в средне-мелкозернистых породах не превышает 1 мм, во-вторых, со слабой вариацией поведения минералообразующих элементов. До недавнего времени единственным методом анализа гранатов из редкометальных гранитов был электронный микрозонд. В последние десятилетия появилась возможность изучения полного спектра редких и редкоземельных элементов методом ионно-зондового микроанализа (SIMS) в единичных зёрнах минералов.

Объектом нашего исследования послужил Хангилайский рудный узел в Восточном Забайкалье, включающий в себя Хангилайский массив материнских биотитовых гранитов и два его сателлита. Хорошо дифференцированный Орловский массив амазонитовых Li-F гранитов: протолитионитовые  $\Rightarrow$  микроклин-мусковитовые  $\Rightarrow$  мусковит-альбитовые  $\Rightarrow$  амазонит-альбитовые граниты с литиевыми слюдами (Li-фенгит-мусковит, лепидолит, циннвальдит) является промышленным месторождением тантала. Спокойнинский массив представляет собой интрузию так называемых «стандартных» мусковит-альбитовых гранитов - апогранитов и разрабатывается на вольфрам. Исследованием минералогии и геохимии пород Хангилайского рудного узла занимались многие исследователи [Беус и др., 1976; Сырицо, 2002; Баданина и др., 2010].

Гранат является «сквозным» минералом обоих массивов редкометальных гранитов, так как присутствует во всех типах их дифференциатов. По морфологическим особенностям гранаты из протолитионитовых гранитов глубоких горизонтов Орловского массива характеризуются преимущественным развитием граней тетрагонтриоктаэдра. В амазонитовых гранитах гранаты имеют ромбододекаэдрический габитус, и здесь редко встречаются более сложные формы кристаллов. Гранаты из гранитов Спокойнинского массива отличаются растворёнными формами и обилием включений вольфрамита.

По видообразующему составу гранаты из дифференциатов Орловского и Спокойнинского массивов относятся к пиральспитовой группе к альмандин-спессартиновому ряду с весьма незначительной примесью пиропового минала. Только гранат из дайки риолитов в ареале Орловского массива имеет пироп-альмандиновый состав. Таким образом, по содержанию основных минералообразующих компонентов гранаты из дифференциатов пород варьируют слабо. В целом наблюдается тенденция к росту содержания марганца в гранатах из Спокойнинского массива от гранитов глубоких горизонтов к грейzenам.

Для изучения закономерностей поведения редких и редкоземельных элементов в составе гранатов нами были выполнены ионно-зондовые исследования (вторично-ионный микроанализатор Cameca ims 4f, Ярославль) 7 образцов гранатов (21 точек-определений) из дифференциатов Орловского и Спокойнинского массивов. Наиболее информативными в составе гранатов оказались содержания Ti, Li, Ta, Y, Yb, а также PЗЭ. В результате выполненных исследований нами были получены следующие результаты:

А) По содержанию Li, Ta, Y и сумме PЗЭ, Rb/Sr и Zr/Hf-отношениям в гранатах

чётко выделились 5 групп гранатов: (1) из риолитов, (2) биотитовых гранитов Хангилайского массива, (3) пород Спокойнинского массива, (4) протолитионитовых гранитов Орловского массива и (5) амазонитовых гранитов.

Б) Гранат из риолитов в ареале Орловского массива отличается наиболее высокими содержаниями Пир и Алм миналов и наиболее низкими Спс, при максимальных содержаниях Ti и минимальных редких литофильных элементов Rb, Li, Ta, а также Y, Yb и суммы P3Э, отвечая самым примитивным породам среди изученных. Температура кристаллизации этого граната, оценённая по гранат-биотитовому геотермометру [Перчук, 1973], максимальна и соответствует 740 °С.

В) В Хангилайско-Спокойнинской системе состав гранатов очень схож из всех разновидностей гранитных дифференциатов. Мы наблюдаем здесь лишь некоторое возрастание содержаний Y (от 1260 до 1990 г/т) и U/Th-отношения и падение содержаний Yb и суммы P3Э (от 800 до 200 г/т) в ряду гранатов из биотитовых ⇒ мусковит-микроклиновых ⇒ мусковит-альбитовых гранитов ⇒ грейзенов.

Г) При изучении Хангилайско-Орловской системы нами установлено резкое различие между гранатами из биотитовых гранитов Хангилайского массива и протолитионитовых гранитов Орловского массива. Гранаты из протолитионитовых и микроклин-альбитовых гранитов Орловского массива являются исключительно интересными по составу: в них содержится максимально высокая для гранатов из редкометальных пегматитов концентрация всей гаммы редких литофильных элементов (Li – до 340 г/т, Ta – до 317 г/т, Zr – до 140 г/т, Hf – до 430 г/т и Y – до 8930 г/т) и тяжёлых P3Э: Yb – до 5020 г/т. Температура кристаллизации гранатов из биотитовых гранитов Хангилайского массива и протолитионитовых гранитов Орловского оценена в пределах 300-450 °С.

Д) Гранаты из амазонитовых гранитов имеют максимально высокое Rb/Sr-отношение (благодаря минимальному содержанию Sr), низкие значения Zr, Hf (Zr/Hf-отношение порядка 0,13-0,19) и Pb, пониженные относительно гранатов из протолитионитовых гранитов содержания Y и тяжёлых P3Э – Yb. Состав этих гранатов соответствуют продуктам кристаллизации из минералообразующей среды максимально дифференцированных гранитов.

Е) Парадоксален факт снижения содержаний Li (от 340 до 63 г/т) и Ta (от 317 до 27 г/т) в гранатах из самых рудоносных амазонитовых Li-F гранитов по сравнению с гранатами из нижележащих гранитов. По содержанию этих элементов гранаты из амазонитовых гранитов сходны с гранатами из «стандартных» гранитов Спокойнинского массива без Li-и Ta-минерализации. Вероятно, факт снижения концентрации этих элементов отвечает моменту кристаллизации собственных минеральных фаз этих элементов - танталита и лепидолита.

Таким образом, проведённые исследования показали, что гранат является перспективным объектом для исследования особенностей эволюции минералообразующих сред редкометальных объектов, так как с одной стороны, он широко распространён в различных типах гранитов, с другой - чутко реагирует на изменения в составе сред.

#### *Литература:*

Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В., Томас Р., Трамболл Р.Б. Состав расплава литий-фтористых гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. – 2010. – Т. 18. – № 2. – С. 1-29.

Беус А.А., Северов Э.А., Ситнин А.А. и др. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты) // Москва. – 1962. – С.195.

Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза – М.: Наука. – 1973. – С. 318.

Сырицо Л.Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования // СПб Ун-т. – 2002. – 360 с.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОНОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В ВОДАХ ТОМЬ-ЯЙСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ

Солдатова Е.А.

*ТГУ, Томск, 2ab1@mail.ru*

Гидрогеохимический метод поисков рудных месторождений особенно хорошо оправдывает себя при выявлении месторождений в условиях полузакрытых структур, в частности такой структурой является Колывань-Томская складчатая зона, в пределах которой располагается Томь-Яйское междуречье. Опыт гидрогеохимических исследований в Сибири на площади Колывань-Томской складчатой зоны показал, что с их помощью можно обнаружить перспективные участки на различные зоны минерализации [Удодов, 1971].

Целью данного исследования является определение фоновых концентраций микрокомпонентов в водах Томь-Яйского междуречья, в связи с проведением гидрогеохимических поисков. В рамках данной цели поставлены следующие задачи: изучение химического состава вод Томь-Яйского междуречья и выделение геохимических типов вод как однородных совокупностей для определения фоновых содержаний химических элементов.

Полевые работы в районе междуречья рек Томь и Яя, на которых базируется работа автора, проводились в период с 1992 по 2009 годы сотрудниками Томского политехнического университета и НПО «Геосфера». Гидрогеохимическое опробование осуществлялось преимущественно по речной сети в меженьный период, также опробовались озера, естественные и искусственные выходы подземных вод, стоки и отстойники. Для исследования химического состава использовались разнообразные методы анализа, наиболее современными из которых являлись масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. На основе полученных результатов была создана база данных, включающая более 1000 точек опробования.

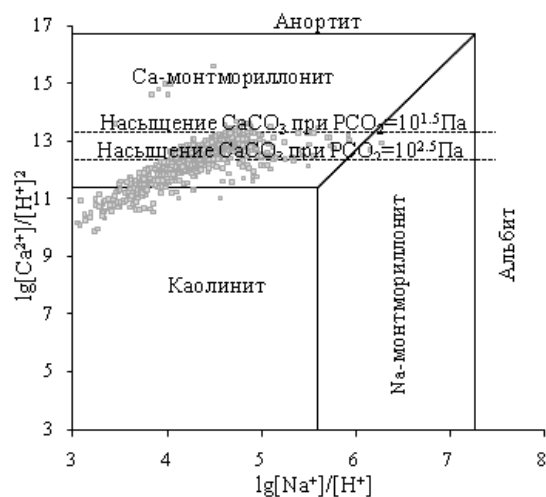
На исследуемой территории преобладают гидрокарбонатные кальциевые и магниевые-кальциевые воды. Минерализация изменяется от 102,77 до 2753,49 мг/л, главным образом воды пресные. Геохимическая среда характеризуется значениями pH от 6,3 до 8,3. Общая жесткость изменяется в широких пределах, от 0,9 до 19,6 мг-экв/л, наиболее часто встречаются воды средней жесткости (3-6 мг-экв/л) и жесткие (6-9 мг-экв/л). В отдельных точках отмечаются повышенные относительно фоновых содержания иона аммония (до 230 мг/л) и нитратов (до 565 мг/л), а также иона калия, доля которого в сумме катионов достигает 31 %. Такие воды отнесены к техногенно загрязненным, состав и физические свойства которых изменены под влиянием человеческой деятельности [Колубаева, 2010].

Для определения достоверных фоновых концентраций микрокомпонентов в водах Томь-Яйского междуречья массив данных был разделен на однородные геохимические совокупности по равновесию вод с породообразующими минералами, прежде всего алюмосиликатами.

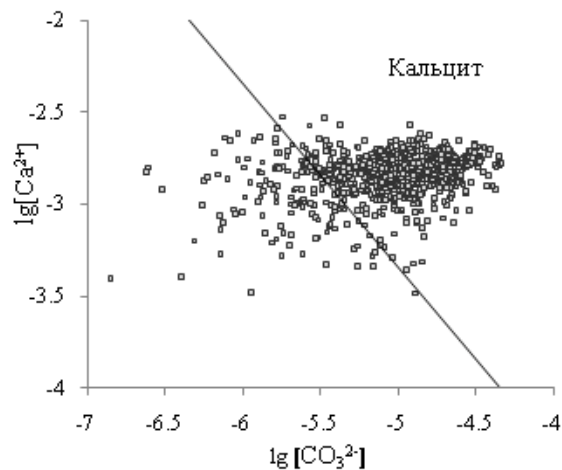
Степень насыщенности вод относительно вторичных минералов оценивалась по параметру насыщенности, исходя из принципа минимизации энергии. Расчеты параметра насыщенности производились с использованием электронных таблиц MS Excel. Для наглядного отображения результатов термодинамических расчетов данные анализов химического состава были нанесены на диаграммы полей устойчивости минералов при

стандартных условиях.

Анализ равновесия показал, что воды насыщены к гидроокислам и глинистым минералам и не равновесны с эндогенными алюмосиликатами. В некоторых точках достигается равновесие вод с кальцитом за счет растворения первичных алюмосиликатов (рис. 1).



**Рис. 1.** Диаграмма насыщения вод к алюмосиликатным минералам в системе  $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-MgO-Na}_2\text{O-SiO}_2$



**Рис. 2.** Диаграмма насыщения вод к кальциту при  $T\ 25\ ^\circ\text{C}$

Помимо оценки равновесия вод к алюмосиликатным минералам была рассмотрена возможность насыщения вод к карбонатным и сульфатным минералам за счет конгруэнтного растворения пород соответствующего состава. Полученные данные показали, что воды Томь-Яйского междуречья достигают равновесия с карбонатными минералами – кальцитом, доломитом, реже магнезитом и родохрозитом. Диаграмма насыщения вод относительно кальцита при  $25\ ^\circ\text{C}$  представлена на рис. 2. Насыщение вод сульфатными минералами не наступает, исключение составляют лишь несколько точек опробования, воды в которых равновесные с баритом. Причина этому – повышенное содержание сульфат-иона в рассматриваемых точках, источником которого возможно является техногенный загрязнитель.

По равновесию вод со вторичными минералами выделено 4 однородные геохимические совокупности, являющиеся геохимическими типами вод в соответствии с классификацией С.Л. Шварцева [Шварцев, 2007]: 1) совокупность кислых железисто-алюминиевых вод, равновесных с гиббситом, 2) совокупность алюминиево-кремнистых вод, равновесных с каолинитом, 3) совокупность кремнисто-кальциево-магниевых вод, равновесных с минералами группы монтмориллонитов, 4) совокупность щелочных карбонатно-кальциевых вод, равновесных с кальцитом. Каждая последующая совокупность характеризуется более длительным временем взаимодействия в системе вода–порода и, соответственно, большей минерализацией вод.

В рамках каждой совокупности с применением аппарата математической статистики были рассчитаны основные параметры распределения – среднее (арифметическое и геометрическое), дисперсия выборки, медиана, мода, максимальное и минимальное значения, выборочный коэффициент эксцесса и выборочный коэффициент асимметрии.

За фоновые содержания химических элементов принимаются средние значения в каждой выборке при учете закона распределения. В качестве условия применимости нормального и логнормального законов распределения были использованы следующие неравенства [Беус, 1975]:

$$\frac{A}{\sqrt{6}} \leq 3 \quad \frac{E}{2\sqrt{6}} \leq 3, \quad \text{где } A - \text{выборочный коэффициент асимметрии,}$$

$$E - \text{выборочный коэффициент эксцесса,}$$

$$N - \text{количество элементов выборки.}$$

Таким образом, было выяснено, что распределение химических элементов большинства выборок подчиняется логнормальному закону распределения, реже – нормальному (преимущественно выборка железисто-алюминиевых вод).

Описанный выше способ позволяет довольно быстро и точно оценить фоновые содержания для большого массива данных. Полученные статистические данные по основным микрокомпонентам приведены в табл. 1, где фоновые концентрации химических элементов сравниваются с их средним содержанием в водах зоны выщелачивания [Шварцев, 1998].

Следует отметить, что наиболее неоднородным распределением практически по всем элементам характеризуется кислый железисто-алюминиевый геохимический тип вод. Практически для всех элементов в данном типе вод характерна высокая величина стандартного отклонения (табл. 1).

Высокая степень неоднородности во всех типах вод отмечается также для группы редкоземельных элементов.

**Таблица 1.** Параметры распределения микрокомпонентов в водах Томь-Яйского междуречья

Компонент	Единицы измерения	Геохимические типы								
		Совокупность кислых железисто-алюминиевых вод		Совокупность алюминиево-кремнистых вод		Совокупность кремнисто-кальциево-магниевого вод		Совокупность щелочных карбонатно-кальциевых вод		Среднее содержание в зоне выщелачивания [Шварцев, 1998]
		Среднее	Стандартное отклонение	Среднее	Стандартное отклонение	Среднее	Стандартное отклонение	Среднее	Стандартное отклонение	
Al	мг/л	-	-	0.211	0.152	0.086	0.649	0.099	0.605	0.19
Si		0.616	0.195	2.911	0.195	6.27	0.115	5.46	0.118	6.77
Fe <sub>общ</sub>		0.846	0.521	0.811	0.343	0.658	0.380	0.475	0.292	0.424
Li	мкг/л	15.62	4.86	16.08	0.181	12.63	0.190	13.33	0.149	6.2
Sc		0.176	0.108	0.171	0.391	0.118	0.443	0.087	0.217	0.07
Ti		0.604	0.465	1.63	0.669	1.54	0.773	1.79	0.781	6.96
V		0.527	0.424	0.890	0.551	0.746	0.414	0.904	0.396	1.01
Cr		2.53	0.611	3.04	0.471	4.78	0.458	5.44	0.299	2.78
Mn		4.62	0.384	12.29	0.374	19.09	0.403	16.19	0.360	34.3
Co		0.304	0.090	0.357	0.203	0.331	0.184	0.328	0.247	0.33
Ni		1.85	1.35	1.52	0.381	1.38	0.394	1.34	0.369	3.11
Cu		4.50	1.15	4.11	0.373	3.16	0.343	2.91	0.337	4.00
Zn		15.61	0.255	9.86	0.472	4.78	0.484	4.06	0.456	30.3
As		3.57	2.65	3.83	0.323	4.19	0.480	3.99	0.295	1.34
Br		62.83	13.59	50.31	0.282	26.60	0.481	34.20	0.340	40.8
Rb		2.34	1.93	0.949	0.536	0.795	0.578	0.836	0.577	1.87
Sr		-	-	36.88	0.813	137.69	0.777	182.86	0.718	88.7
Mo		-	-	0.152	0.290	0.1998	0.342	0.200	0.315	1.16
Ag		0.694	0.981	0.204	0.438	0.167	0.353	0.154	0.358	0.22
Cd		0.225	0.178	0.133	0.322	0.102	0.523	0.092	0.239	0.20
Sn		0.130	0.065	0.197	0.295	0.266	0.361	0.903	0.417	0.39
Sb		0.235	0.149	0.152	0.525	0.083	0.585	0.067	0.594	0.64
Cs		0.080	0.116	0.033	0.488	0.028	0.504	0.020	0.145	0.18
Ba	15.63	4.84	22.11	0.323	35.95	0.326	38.45	0.304	14.4	
La	0.264	0.134	0.287	0.323	0.289	0.348	0.289	0.342	0.67	
Ce	0.528	0.276	0.631	0.377	0.790	0.423	0.796	0.376	-	



Компонент	Единицы измерения	Геохимические типы								
		Совокупность кислых железисто-алюминиевых вод		Совокупность алюминиево-кремнистых вод		Совокупность кремнисто-кальциево-магниевых вод		Совокупность щелочных карбонатно-кальциевых вод		Среднее содержание в зоне выщелачивания [Шварцев, 1998]
		Среднее	Стандартное отклонение	Среднее	Стандартное отклонение	Среднее	Стандартное отклонение	Среднее	Стандартное отклонение	
Sm	мкг/л	0.045	0.059	0.045	0.689	0.047	0.909	0.029	0.936	-
Eu		0.008	0.353	0.011	0.444	0.010	0.546	0.014	0.470	-
Tb		0.007	0.005	0.011	0.422	0.007	0.506	-	-	-
Yb		-	-	0.013	0.167	0.020	0.203	0.020	0.184	-
Lu		-	-	0.003	0.663	0.003	0.698	0.003	0.692	-
Hf		0.142	0.342	0.101	0.416	0.075	0.579	0.058	0.568	-
Ta		0.010	0.013	0.0096	0.428	-	-	-	-	-
Au		0.007	0.479	0.006	0.556	0.005	0.615	0.004	0.578	0.0034
Hg		0.145	0.147	0.105	0.646	0.063	0.698	0.054	0.739	0.0411
Pb		3.53	1.840	3.84	0.392	2.63	0.331	2.75	0.360	2.18
Th		0.078	0.053	0.045	0.502	0.019	0.648	0.028	0.490	0.10
U		0.653	0.665	0.489	0.517	0.519	0.555	0.655	0.426	0.56
Количество элементов выборки		13		169		364		588		

Анализ особенностей поведения химических элементов в разных геохимических типах вод позволил выделить три группы элементов по идентичности поведения: Si, Ti, V, Cr, Mn, As, Sr, Mo, Sn, Ba, Ce, U, концентрации которых растут от железисто-алюминиевых вод к щелочным карбонатно-кальциевым водам; Al, Fe, Li, Sc, Ni, Br, Rb, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Sb, Cs, Sm, Hf, Au, Hg, Pb, Th, средние содержания этих элементов уменьшаются в том же направлении; La, Eu, Tb, Yb, Lu, Ta, элементы, для которых характерны приблизительно равные концентрации во всех геохимических типах вод. Среди факторов, влияющих на особенности поведения рассмотренных элементов в геохимических типах вод, стоит отметить изменение условий миграции (рН, Eh, минерализация и др.), масштабы поступления элементов в воды и их удаление в результате взаимодействия в системе вода–порода. Так высокие содержания Mn, Ce, Ti в щелочных водах, в нехарактерной для них среде миграции, обусловлены, вероятно, значительными масштабами обогащения вод этими элементами. Для La, Eu, Yb отмечается незначительное повышение содержаний от кислых к щелочным условиям, что не характерно для редкоземельных элементов, это может быть связано с масштабами обогащения вод этими элементами.

*Работа выполнена при поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект АВЦП - 2.1.1/2490).*

#### Литература:

Беус А.А., Григорян С.В. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. – М: Недра. – 1975. – 280 с.

Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода / гл. ред. С.Л. Шварцев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. – Т.2: Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза / отв. ред. Б.Н. Рыженко. – 2007. – С. 321-322.

Колубаева Ю.В., Шварцев С.Л. Копылова Ю.Г. Геохимия вод северной части Кольвань-Томской складчатой зоны // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2010. – №2. – С.50-58.

Удодов П.А. и др. Гидрогеохимические исследования Кольвань-Томской складчатой зоны. – Томск: Изд-во Томского университета. – 1971. – 284 с.

Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра. – 1998. – С.197-198.

## **СОСТАВ И РУДОНОСНОСТЬ МАГМАТОГЕННЫХ СУЛЬФАТНЫХ ФЛЮИДОВ ИНАГЛИНСКОГО МАССИВА (АЛДАНСКИЙ ШИТ) ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В ХРОМДИОПСИДЕ И АМФИБОЛАХ**

Третьякова П.Г.

Научный руководитель - Боровиков А.А. \*\*

*ИГМ СО РАН, Новосибирск, potret@mail.ru,  
\*\* borovik@uiggm.nsc.ru*

В настоящее время одной из наиболее важных задач стало определение состава и металлоносности различных по составу флюидов. К специфическому типу можно отнести окисленные сульфатные флюиды, отделяющиеся при щелочно-основном, основном и гранитоидном магматизме. Характерными чертами является присутствие сульфатов Са, Na, К, Fe наряду с хлоридами этих элементов и высокая металлоносность. Примером такого типа флюидов может служить среда, из которой кристаллизовался хромдиопсид Инаглинского месторождения. [Борисенко и др., 2011; Borovikov et al., 2010]

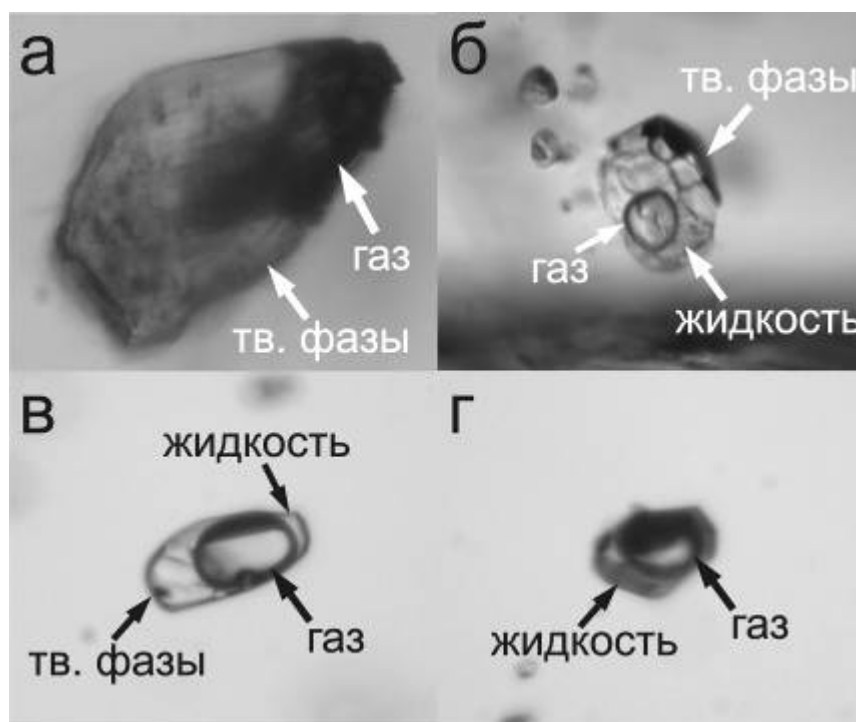
Инаглинский массив расположен в северо-западной краевой части Алданского щита среди сильнометаморфизованных архейских пород, слабометаморфизованных протерозойских гравелитов и песчаников, а также кембрийских карбонатных пород. Центральное место в строении массива занимает шток площадью около 16 км<sup>2</sup>, который сложен форстеритовыми дунитами и обрамлен щелочными габброидами и пуласкитами. Щелочные габброиды - шонкиниты, постепенно переходят в слюдистые пироксениты. Пуласкиты залегают преимущественно среди дунитов. По периферии массива находятся пластовые интрузии сиенит-порфиоров. В метасоматически измененных дунитах появляются флогопит и хромдиопсид. Многочисленные жилы пегматоидных образований состоят из ранних хромдиопсидовых и поздних амфибол-полевошпатовых разностей. Такие жилы расположены среди дунитов и имеют сложноветвящееся строение с апофизами и раздувами [Корчагин, 1996; Наумов и др., 2008].

Исследование условий кристаллизации хромдиопсида Инаглинского месторождения по результатам изучения многофазовых расплавных включений начато В. Б. Наумовым с соавторами [Наумов и др., 2008]. Среди кристаллических фаз были установлены силикаты: калиевый полевой шпат, пектолит и флогопит, преобладающие сульфаты: глазерит, глауберит, сульфат алюминия, ангидрит, гипс, барит, бледит, тенардит, полигалит, арканит, целестин, хлориды калия, натрия, в некоторых – апатит. В газовой фазе методом рамановской спектроскопии был установлен водород. В результате был рассчитан состав расплава (в мас. %), из которого кристаллизовался хромдиопсид: SiO<sub>2</sub> 53.53, TiO<sub>2</sub> 0.13, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.45, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.13, FeO 1.07, MnO 0.06, MgO 5.81, CaO 16.28, SrO

0.37, BaO 0.13, Na<sub>2</sub>O 3.49, K<sub>2</sub>O 7.87, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.38, SO<sub>3</sub> 1.41, Cl 0.03, F 0.11, H<sub>2</sub>O 0.75. Полная гомогенизация многих включений происходила при 770-850 °С. Даже при двухсекундной закалке гомогенность не сохранялась. На этом основании авторы сделали вывод, что в большинстве включений присутствует солевой расплав, преимущественно сульфатного состава.

С целью определения особенностей состава и рудоносности магматогенных флюидов Инаглинского массива были поставлены задачи по комплексному изучению включений в хромдиопсиде и амфиболах пегматоидных жил.

Микроскопическое изучение позволяет выделить несколько типов включений в хромдиопсиде и амфиболах: расплавные, кристалло-флюидные, флюидные многофазовые и флюидные двухфазовые. (рис. 1) Температура гомогенизации расплавных и кристалло-флюидных включений в хромдиопсиде варьирует в пределах 770-850 °С (Наумов и др., 2008). Полная гомогенизация флюидных многофазовых включений в хромдиопсиде происходила при 565-595 °С, в амфиболе – при 365-380 °С. Последний кристаллик соли растворялся при 520-565 °С для включений в хромдиопсиде и при 220 °С для включений в амфиболе. На основании различного минерального состава твердых фаз во включениях в хромдиопсиде и различной температуры эвтектики для включений в амфиболах (от -24 до -2 °С), следует сделать вывод, что среда не была гомогенной. А значит, концентрация солей во флюиде может варьировать в значительных пределах. Однако температура растворения последнего кристаллика соли дает возможность оценить концентрацию солей во флюиде. На стадии кристаллизации хромдиопсида минералообразующая среда была очень высококонцентрированной: примерно 80-85 % в Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> эквиваленте, при образовании амфибола концентрация солей составляла около 35 % в Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> эквиваленте [Valashko, 2004].

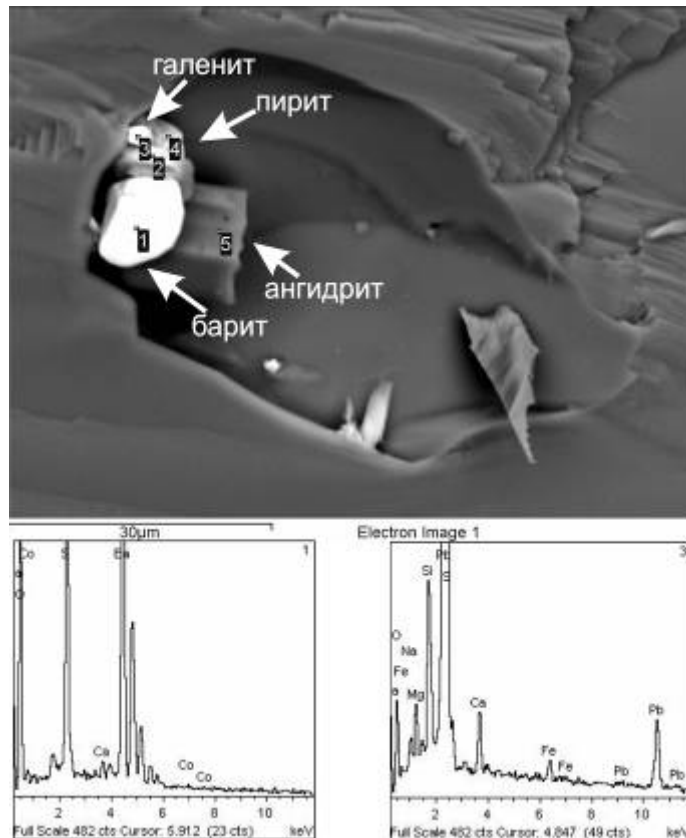


**Рис.1.** Включения в хромдиопсиде: а- расплавное; б- кристаллофлюидное; в- флюидное многофазовое; д- флюидное двухфазовое.

Исследование состава твердых фаз вскрытых включений на сканирующем электронном микроскопе дало важные результаты. Кристаллофлюидные и флюидные включения в хромдиопсиде среди твердых фаз содержат галит, сильвин, сульфаты калия,

натрия, кальция, бария, апатит, и смесь силикатных минералов. Кроме того в их составе были обнаружены рудные элементы: Ti, Cu, Co, Pb. При изучении состава твердых фаз включений в амфиболе на СЭМ были определены сульфаты калия, натрия, бария, стронция, галит, сильвин, апатит. Силикаты таких включений представлены калишпатом, альбитом, кварцем, слюдами и сфеном. В смеси минералов определяются следующие рудные элементы: Ti, Cu, Pb, W, Zr. Такой минеральный и химический состав согласуется с минеральным составом твердых фаз расплавных включений в хромдиопсиде: были определены как сульфаты, так и силикаты, хлориды и апатит [Наумов и др., 2008]. Это позволяет утверждать, что захваченная в более позднее время среда кристаллизации является результатом эволюции более раннего раствора-расплава, состав которого был рассчитан Наумовым с соавторами: SiO<sub>2</sub> - 53.53, TiO<sub>2</sub> - 0.13, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 7.45, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0.13, FeO - 1.07, MnO - 0.06, MgO - 5.81, CaO - 16.28, SrO - 0.37, BaO - 0.13, Na<sub>2</sub>O - 3.49, K<sub>2</sub>O - 7.87, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 1.38, SO<sub>3</sub> - 1.41, Cl - 0.03, F - 0.11, H<sub>2</sub>O - 0.75.

При исследовании включений в хромдиопсиде на сканирующем электронном микроскопе было установлено одновременное существование в одном и том же включении пирита, галенита и барита (рис. 2). Это дает основания утверждать, что значение редокс потенциала захваченного флюида находится в узком интервале, где возможно одновременное присутствие серы в окисленной и восстановленной форме.



**Рис 2.** Электронное изображение вскрытого включения в хромдиопсиде и спектры галенита и барита.

Изучение включений методом LA-ICP-MS позволяет судить о содержании петрогенных и рудных элементов во включениях. Анализировались расплавные, кристалло-флюидные и флюидные включения. Расчет производился с использованием содержания Na в качестве внутреннего стандарта. При этом были взяты концентрации Na<sub>2</sub>O = 9.2 мас. % в смеси силикатных и сульфатных минералов из включений [Наумов и др., 2008]. В результате были получены концентрации различных элементов во

включениях разных типов (табл. 1).

На основании проведенных исследований включений в минералах Инаглинского месторождения можно сделать следующие выводы. Во время формирования хромдиопсида магматогенный сульфатный флюид характеризовался высокими концентрациями солей 80-85 мас. %, температурами минералообразования (565-595 °С), а также высокими содержаниями Mn, Co, Ni, Sr, Ba, W, Th, U. В ходе дальнейшей эволюции на стадии кристаллизации амфиболов пегматоидных жил температура флюида составляла около 365-380 °С, а концентрация солей – 35 мас. %, кроме того он характеризовался повышенным содержанием Ti, Cu, Pb, W, Zr.

**Таблица 1.** Содержание некоторых элементов во включениях в хромдиопсиде по данным LA-ICP-MS

	расплавные	кристалло- флюидные	флюидные		расплавные	кристалло- флюидные	флюидные
<b>Na, мас.%</b>	9.2	9.2	9.2	<b>Sr, г/г</b>		1505–7896	3579
<b>Mg</b>	1	1–10.8		<b>Mo</b>	0.69	0.4–0.6	1–2
<b>Al</b>	17.3	0.8–13.6	0.3–2.2	<b>Ag</b>	0.1		
<b>P</b>		2.36		<b>Sn</b>	0.7	3	2
<b>K</b>	1.9–2.6	0.1–2.4	0.2–2.1	<b>Sb</b>	2	7	0.2–0.4
<b>Ca</b>		14.1–66.8	2.1–16.3	<b>Cs</b>	7–165	20	44
<b>Mn</b>		0.3	0.1	<b>Ba</b>	6125	1–657	392
<b>Fe</b>	0.2–0.4	0.5–3.1		<b>W</b>	1	116	2–4
<b>Co, г/г</b>		15–152	9–30	<b>Re</b>		0.1	
<b>Ni</b>		102–1607	18–308	<b>Au</b>		0.1	
<b>Cu</b>	4	1–24	1–13	<b>Pb</b>	1–2	1–12	7
<b>Zn</b>	7–14	7–185	13–39	<b>Bi</b>			0.1
<b>As</b>	0.5–8	3	3	<b>Th</b>	0.8	0.3–0.9	0.2
<b>Rb</b>	136–333	1–81	7–95	<b>U</b>	0.2	0.3	0.3

Примечание: масс-спектрометр Agilent 7500s ICP-MS с системой лазерной абляции New Wave UP213 1, аналитик Рагозин А.Л.

#### *Литература:*

- Корчагин А.М.. Инаглинский плутон и его полезные ископаемые. – М.: Недра. – 1996. – 156 с.
- Наумов В.Б., Каменецкий В.С., Томас Р., и др. Включения силикатных и сульфатных расплавов в хромдиопсиде Инаглинского месторождения (Якутия, Россия) // Геохимия. – 2008. – № 6. – С. 603-614.
- Borovikov A.A., Prokopyev I.R., Borisenko A. S. et al. Metal content in oxidized sulphate fluids of the Inagli alkaline massif (Central Aldan) // Thesis for Asian current research on fluid inclusions. – Novosibirsk. – 2010. – P. 38-39.
- Valashko V.M. Phase equilibria of water-salt systems at high temperatures and pressures // In: Aqueous systems at elevated temperatures and pressures: physical chemistry in Water Steam and Hydrothermal Solutions / D.A. Palmer, R.J. Fernández-Prini, A.H. Harveylsevier (Eds). – 2004. – P. 596-642.

# ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

## НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Абрамова В.А.

*ИПРЭК СО РАН, Чума, vera\_abramova79@mail.ru*

Принципиальной основой физико-химического моделирования взаимодействий в системе «вода – порода» являются современные представления о физико-химических состояниях (формах переноса) элементов в подземных водах и формах их участия в гидрогеохимических процессах. Механизмы протекания процессов в системах «вода – порода» при положительных и отрицательных (по Цельсию) температурах принципиально отличаются. Это обусловлено целым рядом специфических особенностей криогенных систем и процессов. Протекание криогеохимических процессов обеспечивается существованием пленочной влаги и высокоминерализованных незамерзающих вод.

Расчёт равновесного состава системы «вода – порода» выполнен методом компьютерного моделирования с использованием программного комплекса «Селектор» [Карпов, 1981]. Для изучения особенностей процессов вымораживания в гипергенных условиях была сформирована физико-химическая модель системы «вода – порода – лед – атмосфера». Данная модель приближена к природным условиям, характерным для районов с засушливым, холодным климатом и широким распространением многолетней мерзлоты. На такой территории расположено Удоканское медное месторождение (Каларский район Забайкальского края). Проект освоения Удоканского месторождения меди рассматривается в ближайшем будущем. На сегодняшний день на территории месторождения уже накоплено значительное количество сульфидных отвалов, химически неравновесных по отношению к приповерхностным условиям. Сульфиды и многие минералы активно разлагаются, а тяжелые металлы (в частности, медь) интенсивно мигрируют, загрязняя все без исключения компоненты окружающей среды.

Исследуемая термодинамическая система являлась открытой по отношению к атмосфере условиям. В список зависимых (вероятных) соединений включено 64 компонента. Термодинамические параметры для некоторых гидратов меди, льда и природных газов, включающие изобарно-изотермический потенциал, энтальпию образования из элементов и стандартную энтропию в стандартном состоянии (298,15 К; 1 бар) взяты без изменений из согласованных баз данных программного комплекса «Селектор» и представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Термодинамические свойства гидратов меди, льда и природных газов

Компонент	Формула	$S^\circ$ cal/mol	$\Delta_f G^\circ$ cal/mol	$\Delta_f H^\circ$ cal/mol
Метан	$\text{CH}_4 \cdot 6.0 \text{H}_2\text{O}$	455,709	-1470,018	-1831,056
Азот	$\text{N}_2 \cdot 6.21 \text{H}_2\text{O}$	470,382	-1469204	-1817964
Кислород	$\text{O}_2 \cdot 6.11 \text{H}_2\text{O}$	479,427	-1445545	-1788691
Пуатвениг	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	34,895	-219460	-259520
Бонатит	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	52,892	-334649	-402560
Халькантит	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	71,797	-449344	-544849
Лед	$\text{H}_2\text{O}$	10.700	-56546	-69968

Рассмотрим некоторые результаты термодинамического расчета равновесного состава системы «вода – порода – лед – атмосфера» (рис. 1, 2). Так в интервале температур 0 – -20 °С в системе происходит постепенное повышение содержания сульфата меди – халькантита ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Как известно, данный минерал характерен для зон гипергенеза рудных месторождений (медно-никелевых, колчеданных, полиметаллических и т.д.). Халькантит образуется из водного раствора и выделяется в виде агрегатов волокнистых кристаллов яркой синей окраски. Характерен, как для горизонта подзоны вторичного обогащения, так и для поверхностных и рудных отвалов, и является как сезонным, так и техногенным продуктом. Образуется лишь в строго определенных климатических условиях в зависимости от степени влажности среды и характера циркуляции вод, а также в обстановке, складывающейся в период разведки и эксплуатации месторождения.

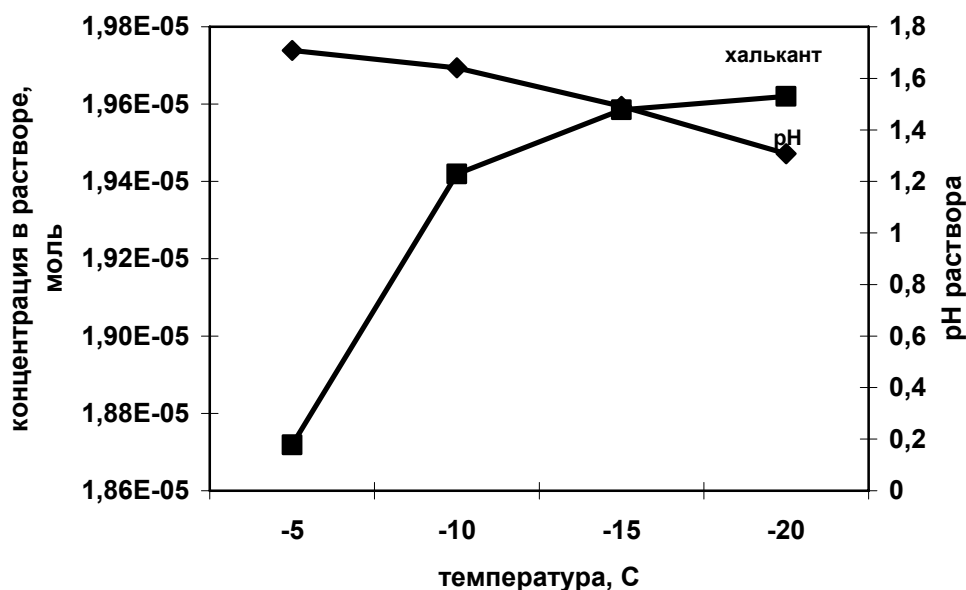


Рис. 1. Изменение величины pH и концентрации гидрата меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) в растворе при отрицательных температурах.

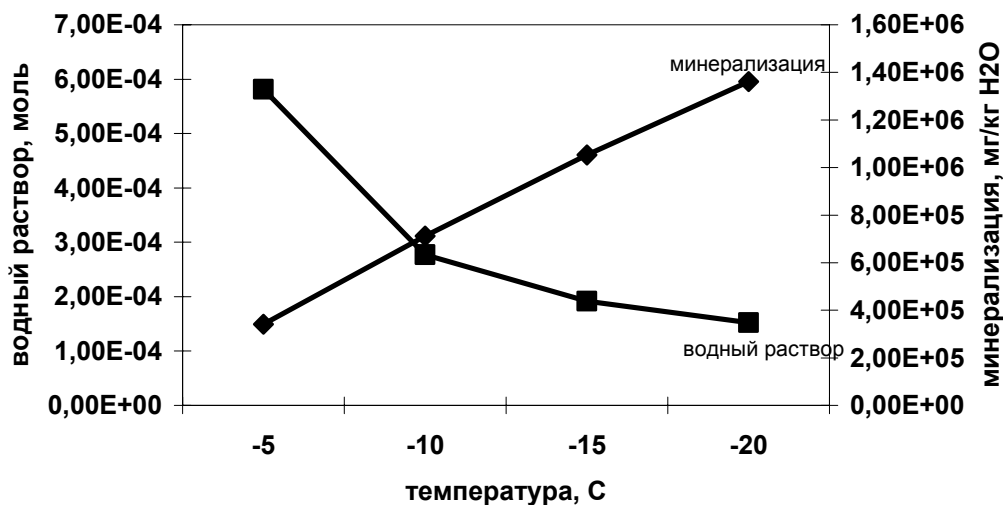


Рис. 2. Изменение количества и минерализации водного раствора при образовании халькантита ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) в условиях низких температур.

pH раствора также претерпевает изменения в пределах от 1 до 1.8 (рис. 1). Закисление среды возможно связано как с образованием халькантита, так и с частичным растворением газов в твердой фазе (во льду).

Также установлено, что при вымораживании резко возрастает минерализация раствора (рис. 2), наибольшая величина которой зафиксирована при -20 °С. Данный результат подтверждается образованием поровых растворов повышенной минерализации в зоне вторичного обогащения многих сульфидных месторождений.

Таким образом, результаты моделирования системы «вода – порода – лед – атмосфера» подтверждают, что в холодных условиях многие минералы после осаждения гидратируются, число молекул воды с понижением температуры увеличивается [Сонненфелд, 1988], содержание сульфата меди с понижением температуры возрастает. Следовательно, в пределах территории рудной добычи с накопившимися сульфидными отвалами медью могут интенсивно загрязняться все компоненты окружающей среды. Геохимические особенности процессов окисления и выветривания, протекающие в криогенных условиях, во многом схожи с процессами, характерными для аридного климата. Отличия могут проявляться в интенсивности (скорости) криогеохимических процессов и существенном изменении подвижности многих химических элементов в системе «вода – порода».

#### *Литература:*

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука. – 1981. – 125 с.

Сонненфелд П. Рассолы и эвапориты: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1988. – 480 с.

## **ВЛИЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ГОРОДА АНГАРСКА (ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ) НА СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ**

Акимова М.С.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, akimova@igc.irk.ru*

В воздушный бассейн городов с выбросами промышленных предприятий и транспорта за год поступают сотни, а иногда и тысячи тонн различных вредных веществ [Криволицкий, 1987]. В зависимости от количественного и качественного состава промышленных выбросов, их периодичности, высоты, на которую они осуществляются, а также от климатических условий, определяющих перенос, рассеивание выбросов и вымывание вредных веществ атмосферными осадками, от интенсивности фотохимических реакций в атмосфере и многих других факторов формируется уровень загрязнения атмосферы [Протасов и др., 1995].

Существенной особенностью крупных промышленных городов является то, что с увеличением территории города и численности его жителей в них неуклонно возрастает дифференциация концентраций загрязнения в различных районах. Наряду с невысокими уровнями концентраций загрязнения в периферийных районах, она резко увеличивается в зонах крупных промышленных предприятий. В центральных районах, несмотря на



отсутствие в них крупных промышленных предприятий, как правило, всегда наблюдаются повышенные концентрации загрязнителей атмосферы. Они переносятся на большие расстояния, взаимодействуют с водой и превращаются в растворы смеси сернистой, серной, азотистой, азотной и угольной кислот, которые выпадают в виде «кислотных дождей» на сушу, воздействуют на растения, почвы и др. [Федоров, 1992].

Хорошим сорбентом загрязняющих веществ при их вымывании из атмосферного воздуха является снег. Снежный покров обладает рядом свойств, делающим его удобным индикатором загрязнения не только самих атмосферных осадков, но и атмосферного воздуха, а также последующего загрязнения вод, почв и др. [Корте, 1996].

Учитывая, что качество атмосферного воздуха промышленного города определяется количеством выбросов веществ-загрязнителей в него, а также динамикой воздушных потоков, проблема исследования влияния значительных концентраций загрязняющих веществ на качество территории города Ангарска приобретает особую остроту из-за наличия в нем предприятий энергетической, нефтехимической, строительной и других отраслей промышленности. Увеличивающийся выброс загрязняющих веществ от этих предприятий естественно сказывается на загрязнении атмосферных осадков [Цыцура и др., 1999].

Ангарск – второй по величине город области (площадь его – 290 км<sup>2</sup>), расположен на юге Средне-Сибирского плоскогорья в междуречье Ангары и Китоя, является крупным промышленным центром. Климат резкоконтинентальный с продолжительной холодной зимой, коротким дождливым летом и резкими колебаниями сезонных и суточных температур. Климатические среднегодовые данные: осадки 137 дней в году, скорость ветра 2,4 м/с [Мусихина, 2009].

Экономический профиль г. Ангарска определяется промышленностью. Город занимает третье место в области по выпуску промышленной продукции. Основную роль в промышленности города играет химическая и нефтеперерабатывающая промышленность, в основе которой «Ангарская нефтехимическая компания» – крупнейшее акционерное общество, завод бытовой химии, завод полимеров. Из остальных отраслей промышленности наиболее значительны: цементно-горный комбинат, завод строительных материалов, кирпичный завод, завод железобетонных изделий, керамический завод [Мусихина, 2009].

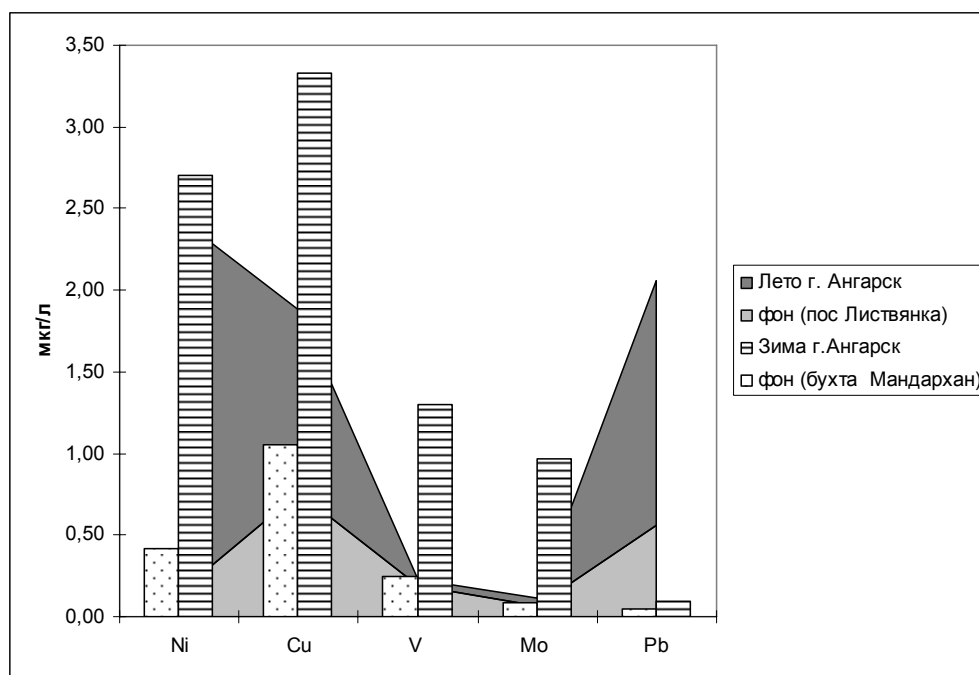
В связи со складывающейся экологической ситуацией на территории, прилегающей к промышленным предприятиям, нами проведены исследования содержания ряда элементов в осадках в виде дождя и снега. В качестве объектов исследования были выбраны территории, прилегающие к стационарным источникам загрязнения и расположенные в разных частях города: завод полимеров, Электролизный, отстойники на выезде из города.

Основной ветровой поток, особенно для Южного Байкала, в зимнее время воздушные массы направлены с запада. В летнее время ветровые потоки определяются западным, а иногда и северным переносом воздушных масс. Летом происходит снижение интенсивности западно-восточного переноса, часто отмечаются меридиональные вторжения воздушных масс из междуречья Лены и Енисея [Коробкова, 1990].

Содержание загрязняющих веществ определяли в пробах талой и дождевой воды, отобранных на выбранных нами объектах исследования, на расстоянии от 300 м от их возможных источников. Для определения фоновых содержаний в летний период выбран участок, расположенный в 70 км от г. Иркутска в районе истока р. Ангары, пос. Листвянка, для зимнего периода выбрано наиболее чистое место Прибайкалья в районе западной части озера Байкал, залив Мухор (бухта Мандархан).

Из анализа полученных данных видно, что приоритетными загрязнителями территории являются никель, медь, ванадий, свинец и молибден (рис. 1).

Результаты исследования в г. Ангарске показали, что значение содержания **никеля** в пробах талой и дождевой воды, изменяются соответственно от 0,35-4,2 мкг/л и от 0,8-4,3. В сравнении с фоновым районом в летнее время (пос. Листвянка), наблюдается отдельное локальное повышение содержания никеля до 4,3 мкг/л. В обычном водоснабжении его концентрация в поверхностных водах достигает 1 мг/л (при обычных уровнях от 2-5 до 5-20 мкг/л). В водопроводной воде США среднее содержание никеля составляет 48 мкг/л [Иванов, 1996]. Таким образом, загрязняют атмосферу никелем, скорее всего, угольные и особенно мазутные ТЭЦ и нефтеперерабатывающие предприятия (АНХК).



**Рис. 1.** Сравнительная оценка содержаний зимних и летних осадков относительно фона (бухта Мандархан) в 2010 году.

Растворенные формы **ванадия** в талых водах г. Ангарска составляют 1,3 мкг/л, а в дождевых водах – 0,04 мкг/л. Для сравнения, в воздухе Южного полюса, принятого за эталон чистоты, содержание ванадия составило 0,0006-0,002 нг/м<sup>3</sup> [Иванов, 1996]. Таким образом, установленные концентрации близки к фоновым. Основное техногенное загрязнение ванадием окружающей среды происходит от следующих производств: сжигание мазута, нефти, угля, производство цемента, что свойственно для города.

**Свинец** в атмосферных осадках теплого периода года содержится в количествах от фоновых 0,56 мкг/л до 1,5 мкг/л, аналогичные изменения происходят и в талой воде холодного периода (рис 1). Содержание свинца в атмосферных осадках связано в основном с интенсивностью техногенного загрязнения среды. Известно, что самые низкие они в центре Антарктиды (0,008-0,04 мкг/л) [Иванов, 1996].

Также установлено, что первые порции дождя содержат наибольшее количество свинца. При этом осажденный на листьях перед дождем свинец смывается, и под растительностью его содержание оказывается более высоким, чем на открытой местности, а в холодный период поступление свинца с осадками в 2 и более раз ниже, чем в теплый [Иванов, 1996].

Отмечено, что в теплый период года приоритетным элементом является никель (45 %). Второе место занимает свинец, на его долю приходится 30 % от всех перечисленных. В холодный период года наибольшее влияние на степень загрязнения осадков оказывают

содержания никеля и меди, концентрации которых в 3-6 раз превышают фоновые значения.

Таким образом, в г. Ангарске источниками техногенной нагрузки являются аэральные выбросы АНХК, завода полимеров, несущие в своем составе спектр тяжелых металлов – Cu, V, Pb, Ni, Mo и др. При прохождении атмосферных осадков через шлейф газообразных выбросов осадки насыщаются рядом элементов-примесей, что пагубно влияет на состояние окружающей среды. Поэтому, оценку качества территории, можно проводить по показателю химического загрязнения атмосферных осадков, который наиболее полно характеризует складывающуюся экологическую ситуацию, что позволяет прогнозировать ее изменения, а также предлагать комплекс мероприятий по ее улучшению.

#### *Литература:*

- Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов // «Недра». – 1996 . – Т.3. – С. 351.  
Кривоуцкий Д.А. Влияние промышленных предприятий на окружающую среду // Наука. – 1987. – 171 с.  
Корте Ф. Экологическая химия // Мир. – 1996.  
Коробкова Г.В. Анализ дождевого стока // Наука. – 1990. – 128 с.  
Мусихина Е.А. Методологический аспект технологии комплексной оценки экологической емкости территории // Академия Естествознания. – 2009. – 137 с.  
Протасов В.Ф., Молчанов А.В. Экология, здоровье и природопользование в России // Финансы и статистика. – 1995. – С.567.  
Федоров Е.К. Почвы, город, экология. – Москва. – 1992.  
Цыгура А.А., Боев В.М., Куксанов В.Ф., Старокожева Е.А. Комплексная оценка качества атмосферы промышленных городов Оренбургской области // Изд-во ОГУ. – 1999. – 168 с.

## **ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХЛОРА И НАТРИЯ В ВОДЕ Р. АНГАРА В РАЙОНЕ Г. УСОЛЬЕ-СИБИРСКОЕ**

Алиева В.И.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, alieva@igc.irk.ru*

В изменение качества поверхностных вод, происходящее в результате антропогенной нагрузки, вносят вклад города и поселки, сточные и ливневые воды которых сбрасываются в водные объекты, сбросы сточных вод отдельных крупных промышленных предприятий, сброс подогретых вод от ТЭЦ, расположения устьевой зоны загрязненных притоков больших водоемов и т.д. Влияние антропогенных факторов на гидрохимический состав воды с каждым годом имеет все большее значение не только из-за расширения производства, но и из-за больших запасов вредных веществ уже накопленных в водоемах за годы работы предприятий.

Река Ангара, в бассейне которой проживает более 40 % населения Иркутской области, служит не только главным источником питьевой воды, но также является объектом рыбохозяйственного назначения. Поэтому оценка качества вод, являющихся одним из стратегических природных запасов Прибайкалья, становится одной из важнейших экологических задач в нашем регионе, особенно в век развивающегося техногенеза.

В районе г. Усолье-Сибирское расположены предприятия химической и мясоперерабатывающей промышленности, сточные воды которых поступают непосредственно в р. Ангара и являются основными источниками загрязнения [Госдоклад, 2008]. Наиболее значимый вклад в техногенное поступление химических элементов вносит предприятие «Усольехимпром», основная продукция которого хлор и каустическая сода. Работами прошлых лет установлена высокая степень загрязнения Братского водохранилища ртутью [Коваль, 2008], которая использовалась в технологическом процессе комбината.

Поступление сточных вод Усольской промзоны происходит с организованными промышленно-ливневыми выпусками (выпуск 1, выпуск 2, ГЗУ – канава гидрозолоудаления) и дренажной канавой. В результате ликвидации цеха ртутного электролиза (1998 г.), началось снижение темпов производства, что привело к значительному сокращению выбросов загрязняющих веществ со сточными водами химического предприятия. Несмотря на это, сброс промышленных вод в р. Ангара, хотя и в меньших объемах, продолжается и в настоящее время. Поступление продуктов техногенеза в водоем связано не только с недостаточно очищенными сточными водами комбината, но и с находящейся в критическом состоянии коллекторной системы «Усольехимпром», в которой за годы работы накоплено большое количество загрязняющих веществ.

Для определения концентраций и протяженности потоков рассеяния макроэлементов отобраны пробы сточных вод Усольской промзоны (выпуски 1 и 2, ГЗУ, дренажная канава) и пробы воды р. Ангара (район пос. Железнодорожный, 50 м ниже выпуска 1 и ГЗУ, 50 м ниже выпуска 2, 50 м ниже дренажной канавы, створы в 1,5, 5 и 10 км ниже выпусков).

Химический анализ выполнен с использованием стандартных методик в аналитической группе ИГХ СО РАН (аналитики Чернигова С.Е., Арсенюк М.И.).

Ранними работами [Коваль, 2005] показано, что состав вод истока р. Ангара, наименее подверженный техногенному воздействию, может использоваться в качестве фонового стандарта для исследуемого региона. Однако, на участке исток р. Ангара – г. Усолье-Сибирское происходит изменение гидрохимического состава реки после впадения в нее крупных притоков, таких как р. Иркут, р. Китой, а также в результате техногенной эмиссии от предприятий г. Иркутска и г. Ангарск. Поэтому, для определения воздействия сосредоточенного источника загрязнения (Усольской промзоны) в качестве условно фонового створа нами выбран участок в районе пос. Железнодорожный, расположенный в 5 км выше выпусков сточных вод предприятий.

Гидрохимический режим р. Ангара, определяющийся, прежде всего, составом воды оз. Байкал [Бочкарев, 1959], характеризуется небольшими изменениями минерализации и преобладанием  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . В исследуемый период в воде р. Ангара в районе пос. Железнодорожный, при слабых вариациях макро- и биогенных элементов, максимальные изменения характерны лишь для концентраций сульфат-иона, содержание которого за исследуемый период изменялось в 2,4 раза.

В зависимости от технологических особенностей и объемов производства, макроэлементный состав производственных сточных вод в годы исследований варьировал в значительных пределах:

- в выпуске 1 и ГЗУ от хлоридного натриевого до гидрокарбонатного натриевого;
- в выпуске 2 от гидрокарбонатно-хлоридного кальциево-натриевого до гидрокарбонатного натриевого;
- в дренажной канаве от гидрокарбонатно-хлоридного натриевого до гидрокарбонатного натриевого.

Большой разброс значений характерен и для водородного показателя (рН).

Сточные воды выпуска № 1 и ГЗУ главным образом кислые, реже слабокислые, выпуска № 2 – изменяются от нейтральных до слабощелочных, дренажной канавы – от слабощелочных до сильнощелочных.

Со стоками Усольской промзоны в воды р. Ангара поступают значительные количества хлора и натрия (табл. 1). Максимальные концентрации, зафиксированные в период исследований, превышают нормы предельно-допустимых концентраций (ПДК) в 28 и 52 раза, соответственно. В меньших количествах, но зачастую также превосходящие ПДК, содержатся сульфаты, кальций и магний.

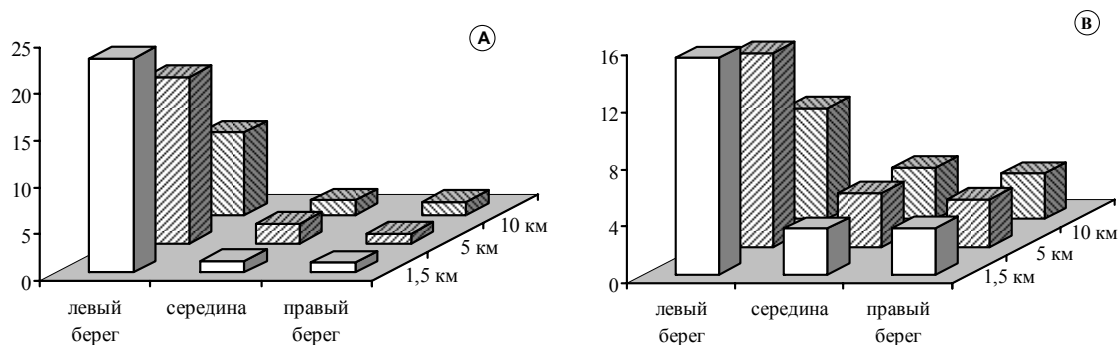
**Таблица 1.** Содержание хлора и натрия в сточных водах Усольской промзоны за период 2007-2010 гг. (мг/дм<sup>3</sup>)

	Хлор			Натрий		
	Min	Max	Среднее	Min	Max	Среднее
Выпуск 1, ГЗУ	1 404	9 720	4 518	768	6 187	2 801
Выпуск 2	96	7 000	2 437	54	4 465	1 542
Дренажная канава	626	4 600	2 714	650	2 921	1 800

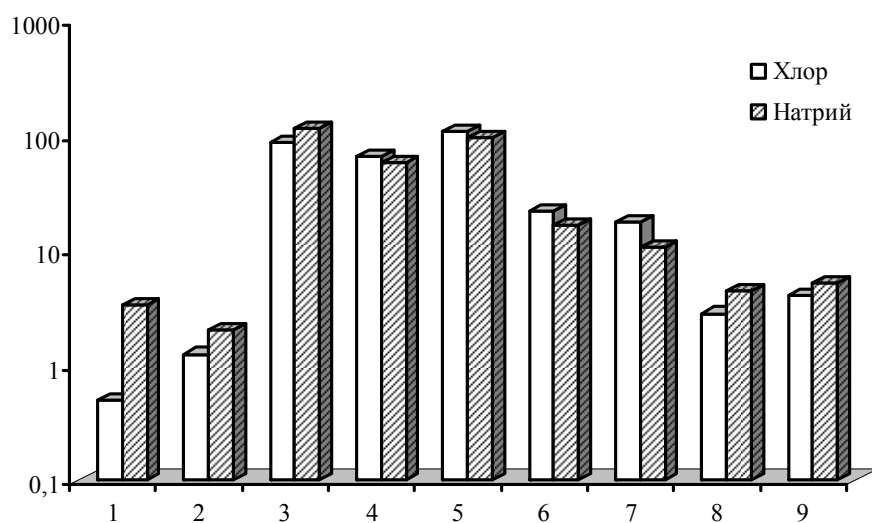
Распределение техногенных потоков хлора и натрия по поперечному сечению водоема показывает, что они вытянуты вдоль линии левого берега р. Ангара (рис. 1). В центральной части и у правого берега створа, расположенного в 1,5 км ниже выпусков, их концентрации находятся в пределах условно фоновых значений.

Поступающие в водоем химические элементы рассеиваются в водной толще. На небольшом расстоянии от выпусков (50 м ниже по течению) происходит резкое снижение концентраций всех главных ионов (от 2 до 33 раз). В точке, расположенной в 5 км ниже выпусков Усольской промзоны, содержание кальция, сульфатов и магния близко к условно выбранному фону.

Несколько иная картина наблюдается для ионов хлора и натрия. Увеличенные в десятки раз концентрации этих элементов на участке реки, непосредственно прилегающем к выпускам «Усольхимпром», последовательно снижаются на станциях, расположенных в 1,5, 5 и 10 км ниже впадения сточных вод. Но даже после разбавления вод р. Ангара ее притоком – р. Белая (10 км ниже выпусков), остаются выше, чем в условно фоновом створе (рис. 2). Необходимо отметить схожесть гидрохимического состава р. Ангара и р. Белая, воды которых имеют гидрокарбонатный кальциевый состав и содержат близкие количества  $Cl^-$  и  $Na^+$ .



**Рис. 1.** Изменение концентраций хлора (А) и натрия (В) (мг/дм<sup>3</sup>) по поперечному сечению реки.



**Рис. 2.** Содержание хлора и натрия ( $\text{мг/дм}^3$ ) в воде р. Ангара в районе влияния Усольской промзоны (1 – исток р. Ангара [Коваль, 2005]; 2 – р. Ангара (п. Железнодорожный); 3 – р. Ангара, 50 м ниже выпуска 1 и ГЗУ; 4 – р. Ангара, 50 м ниже выпуска 2; 5 – р. Ангара, 50 м ниже дренажной канавы; 6 – р. Ангара, 1,5 км ниже выпусков; 7 – р. Ангара, 5 км ниже выпусков; 8 – р. Ангара, 10 км ниже выпусков; 9 – среднее по нижней части Братского водохранилища).

Повышенные (в 1,5-2 раза) концентрации ионов натрия и хлора постоянно отмечаются на протяжении всей верхней части Братского водохранилища. Отметим, что интенсивность рассеяния элемента отражает коэффициент водной миграции; хлор и натрий, преобладающие в сточных водах, относятся в рядах миграции элементов к очень сильному и сильному мигрантам, соответственно [Перельман, 1972]. Увеличение концентраций этих макроэлементов в воде р. Ангара в районе Усольской промзоны может быть связано с поступлением их с подземными водами, выходящими по трещинам в бортах долины реки, обогащенными компонентами рассолов [Пиннекер, 1966]. Опробованная нами в 2007, 2009 гг. вода из скважины Бродовича (глубина 190 м), находящейся в 100 м от уреза воды р. Ангара в г. Усолье-Сибирское, имеет выраженный хлоридный натриевый состав, характерный для подземных вод этого района [Пиннекер, 1966]. Средние концентрации хлора и натрия в этих пробах достигают 37396 и 22260  $\text{мг/дм}^3$ , соответственно. Такие высокие концентрации этих элементов в определенной степени могут оказывать воздействие на гидрохимический состав вод р. Ангара.

Из вышесказанного следует, что повышенные содержания хлора и натрия в воде р. Ангара и верхней части Братского водохранилища имеют не только техногенное, но и природное происхождение. Причем поступающие со сточными водами значительные концентрации этих макроэлементов быстро нивелируются в водах р. Ангара, благодаря своим миграционным свойствам и процессам самоочищения водоема, которые связаны с его гидрологическими и геохимическими характеристиками. Учитывая это, повышенные концентрации ионов хлора и натрия в воде р. Ангара после участка с явным влиянием Усольской промзоны можно объяснить небольшой, но постоянной во времени подпиткой водных масс реки из природных источников.

#### *Литература:*

- Бочкарев П.Ф. Гидрохимия рек восточной Сибири. – Иркутск: Вост. Сиб. изд-во. – 1959. – 156 с.  
 Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2006 году. – Иркутск: Изд-во «Облмашинформ». – 2008. – 254 с.

Коваль П.В., Пастухов М.В., Бутаков Е.В., Азовский М.Г., Удодов Ю.Н. Ртуть в экосистеме Братского водохранилища и экологические последствия ртутного загрязнения // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. биол. – 2008. – Т. 113, вып. 4. – С. 74-81.

Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Андрулайтис Л.Д., Гапон А.Е., Склярова О.А., Чернигова С.Е. Гидрохимические характеристики поверхностного стока озера Байкал (1997-2003 гг.) // ДАН. – 2005. – Т. 401. – № 5. – С. 663-665.

Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. – М.: Наука. – 1972. – 288 с.

Пиннекер Е.В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. – М.: Наука. – 1966. – 322 с.

## **МЕТАЛЛЫ В ГУМУСОВОМ ВЕЩЕСТВЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА**

Бутаков Е.В.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, eugen@igc.irk.ru*

Гумусовые вещества (ГВ) – самый распространенный класс природных органических соединений, представляющие собой устойчивые высокомолекулярные полифункциональные соединения. Они встречаются во многих объектах природной среды (почвы, вода, донные отложения), где происходят процессы трансформации органического вещества. Гумусовые вещества обладают высокой комплексообразующей способностью благодаря химическому составу и строению [Почвоведение, 1989]. Их макромолекулы содержат многочисленные функциональные группы, которые активно взаимодействуют с минеральными и органическими компонентами водной среды различными способами: ионный обмен, комплексообразование, хемосорбция.

Важнейшим источником ГВ в водные экосистемы являются почвы. Наиболее активной частью гумусового вещества являются гумусовые кислоты, которые разделяются на две группы – гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК). ГК и ФК имеют разную растворимость, и как следствие, различную подвижность, что имеет большое значение при геоэкологических исследованиях.

Известно, что ГК растворяются только в щелочной среде, тогда как ФК растворяются во всем диапазоне рН. Одной из растворимых форм миграции металлов в водной среде являются их соединения с фульвокислотами, тогда как гуминовые кислоты выполняют функцию «осадителя», прочно связывая металлы в органо-минеральных комплексах. Необходимо отметить, что ФК имеют слабую способность сорбироваться на поверхности как взвешенного в воде материала, так и в отложениях водотоков и водоемов при рН поверхностных вод в силу отрицательности заряда их макромолекул [Лунник, 2005].

Цель работы состояла в количественном определении содержаний некоторых металлов в группах гумусовых кислот (свободных и связанных ГК и ФК) донных отложений верхней части Братского водохранилища.

Под свободными гумусовыми кислотами подразумеваются фракции гумусовых кислот, выделяемые прямой обработкой исследуемой пробы 0,1 н раствором щелочи с последующим разделением на ГК и ФК. Связанные гумусовые кислоты – кислоты, которые закреплены в осадке кальцием, полуторными окислами и глинистыми минералами. Их выделение проводится на втором этапе, после получения свободных ГК и ФК. Для разрушения связей с кальцием, полуторными окислами и минералами осадка

пробу обрабатывают кислотой. Затем повторялась процедура как при выделении свободных гумусовых кислот.

В пробах донных отложений отмечаются невысокие валовые содержания органического углерода ( $C_{орг}$ ), которое в среднем составляет 2,4 %. Установлено, что основная часть органического углерода приходится на гуминовые кислоты, доля которого в гуминовых кислотах суммарно ( $ГК_{своб} + ГК_{связ}$ ) достигает 62 % (табл. 1). Это свидетельствует о высокой степени гумуфицированности донных отложений водохранилища, что, в свою очередь, говорит об аллохтонной природе гумусового вещества в отложениях водохранилища.

Анализ данных содержаний металлов в группах гумусовых кислот и твердом остатке (материал, оставшийся после выделения гумусовых кислот) показывает, что в донных отложениях исследуемого участка Братского водохранилища большая часть изучаемых элементов концентрируется в гуминовых кислотах. Исключения составляют марганец, содержания которого находятся на одном уровне, как в ГК, так и ФК, и кальций, большая часть которого сосредоточена в твердом остатке, по-видимому, в минеральной форме (табл. 2).

**Таблица 1.** Содержание органического углерода в донных отложениях и во фракциях гумусовых кислот, %.

№ пробы	Валовое содержание	Свободные		Связанные	
		ГК	ФК	ГК	ФК
В1	2,6	11,81 (42,3)*	4,54 (15,3)	4,07 (14,4)	3,73 (12,6)
В2	2,87	13,44 (46,7)	3,93 (13,5)	3,93 (13,5)	4,22 (14,6)
В3	2,12	13,95 (51,5)	4,65 (14,1)	3,32 (10,8)	3,35 (10,8)
В4	1,51	9,07 (38,4)	4,65 (20,0)	3,34 (13,9)	3,78 (15,8)
В5	3,12	15,08 (46,4)	4,49 (13,7)	3,6 (10,8)	3,84 (11,5)
В6	1,94	35,28 (42,2)	4,43 (9,2)	6,67 (12,3)	3,25 (5,6)

\* - в скобках указан процент от валового содержания углерода в осадке

**Таблица 2.** Средние концентрации металлов в гумусовом веществе и твердом остатке донных отложений Братского водохранилища (n = 6), мг/кг.

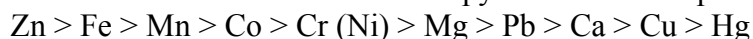
Элемент	Валовое содержание	Гуминовые кислоты	Фульвокислоты	Твердый остаток
Hg	2,1	11,8	0,37	0,06
Zn	112,8	216	40,9	36,5
Cu	45,7	169	14,6	11,8
Cr	105,0	324	14,6	70,3
Ni	109,2	182	16,7	32,0
Pb	21,9	60,5	3,7	10,0
Co	21,0	40,3	5,1	4,3
Mn	1125,0	411	401	270
Fe,%	5,1	5,5	0,9	2,0
Ca,%	2,05	0,5	0,1	1,1
Mg,%	2,0	2,9	0,08	0,8

В группе ГК донных отложений наибольшей поглотительной способностью обладают свободные гуминовые кислоты, в которых накапливается большинство исследуемых металлов (табл. 3). По аккумулятивной способности со свободными ГК донных отложений металлы формируют следующий ряд, который согласуется с рядом уменьшения констант устойчивости комплексов металлов с ГК [Лапин, 1986]:



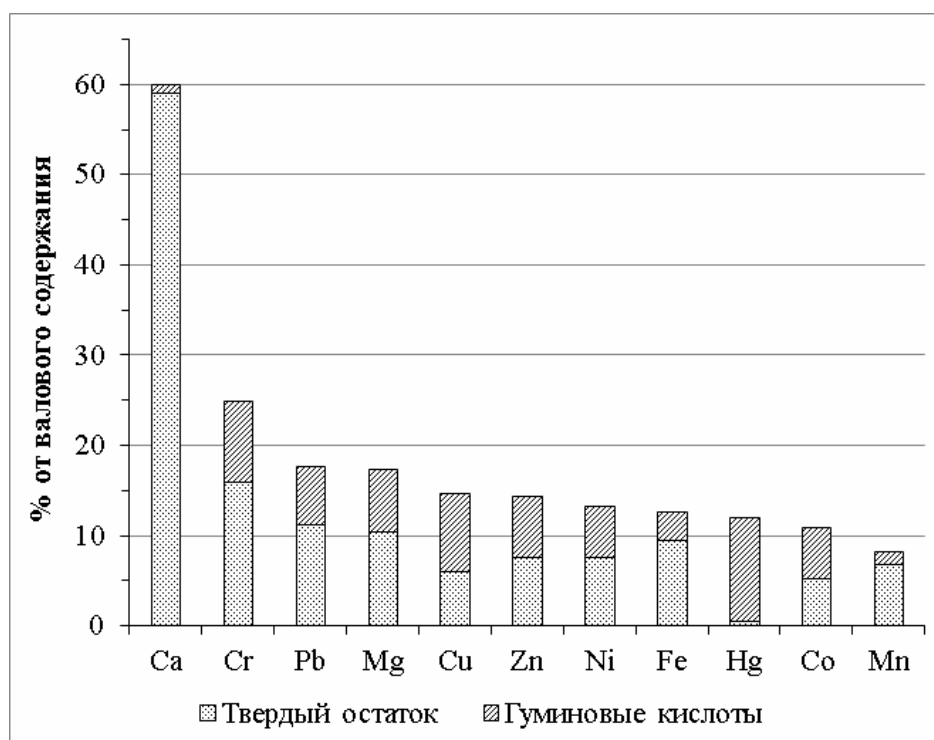


Среди фульвокислот связанные их формы обладают большей аккумулятивной способностью по отношению к исследуемым металлам (табл. 3.). По способности накапливаться в связанных ФК анализируемые металлы располагаются в убывающий ряд:



**Таблица 3.** Средние содержания металлов во фракциях гумусовых кислот донных отложений водохранилища (n = 6), мг/кг.

Элемент	Гуминовые кислоты		Фульвокислоты	
	Свободные	Связанные	Свободные	Связанные
Ca, %	0,3	0,2	0,04	0,1
Mg, %	1,4	1,5	0,009	0,07
Fe, %	3,3	1,8	0,03	0,8
Zn	138,2	77,8	1,3	39,5
Cu	145,2	23,8	7,6	7,0
Cr	212,8	111,2	1,2	13,4
Co	27,5	12,8	0,3	4,8
Ni	109,3	72,7	1,4	15,4
Mn	238,3	173,3	22,1	379,0
Pb	45,7	14,8	1,0	2,8
Hg	13,1	0,9	0,2	0,1



**Рис.1.** Среднее содержание металлов в ГК и ТО относительно их валового содержания в донных отложениях.

Учитывая природу гуминовых кислот и твердого остатка (и те и другие не растворимы в водной среде), уместно рассматривать эти объекты как единый органоминеральный комплекс, включающий в себя минеральную основу донных отложений. Согласно полученным данным (рис.1) установлено, что в этом нерастворимом в природных водах комплексе сосредоточено (относительно валового содержания) от 8% до 25 % металла. На

общем фоне содержания металлов в этом комплексе выделяется кальций, основная масса которого концентрируется в твердом остатке донных отложений. Более высокие содержания в твердом остатке по сравнению с ГК имеют хром, свинец, магний, железо и марганец.

Проведен кластерный анализ содержания исследуемых металлов в гумусовом веществе донных отложений, что позволило шире взглянуть на взаимосвязь между металлами и между органической и минеральной составляющей донных отложений. Из полученных данных видно, что роль гумусового вещества в процессах аккумуляции и миграции металлов вторична, поскольку прямой связи органического углерода гумусовых соединений (кластеров  $C_{org}$ ) с ними не наблюдается, за исключением связанных гуминовых кислот (табл. 4). Корреляция органического углерода с кластерами и группами металлов отмечается у гумусовых соединений не растворимых в водной среде (гуминовые кислоты и твердый остаток), что служит основанием считать о наследуемости этих связей от почв, где изначально они были образованы. Обращает на себя внимание коррелируемость металлов между собой, в особенности с железом и марганцем, что подтверждает мнение целого ряда исследователей о сорбционных свойствах соединений этих металлов, образующих железомарганцевые комплексы, которые закрепляются гумусовым веществом.

**Таблица 4.** Кластеры и корреляция элементов в гумусовых кислотах донных отложений.

<b>Фракция гумусового вещества</b>	<b>Ассоциации элементов</b>
Свободные гуминовые кислоты	<b>Cr-Ca, Pb, Copr</b> , Ni, Co; <b>Cu-Mn</b> , Zn; Fe-Mg, Hg
Связанные гуминовые кислоты	<b>Copr-Fe</b> , Cr-Co; <b>Zn-Mg, Hg, Cu, Mn, Ni</b> , Pb
Свободные фульвокислоты	Hg-Co; Cu-Cr, Mn; <b>Fe-Pb</b> , Mg, Ni; Zn-Ca
Связанные фульвокислоты	<b>Mn-Pb</b> , Hg; <b>Zn-Cr, Fe, Cu-Ni</b> , Co; <b>Ca-Mg</b>
Твердый остаток	<b>Ni-Mg, Copr, Co; Mn-Ca</b> ; Hg-Cu, Zn; Cr-Pb, Fe

Примечание: кластерные элементы указаны через «-»; жирным шрифтом выделены элементы с высоко значимой корреляцией ( $r > 0.8$ ), группы элементов разделены «;»

#### **ВЫВОДЫ:**

1. Установлено, что донные отложения верхней части Братского водохранилища имеют высокую степень гумифицированности, о чем свидетельствуют данные по содержанию органического углерода в группах гумусовых кислот.
2. В силу своей природы гуминовые кислоты в большей степени накапливают металлы (обладают большей сорбционной способностью) по сравнению с фульвокислотами, образуя прочные органоминеральные соединения.
3. Рассматривая гуминовые кислоты и твердый остаток донных отложений как нерастворимый в природных водах органоминеральный комплекс установлено, что в нем концентрируется не более 25 % каждого исследуемого металла от его валового содержания.
4. Кластер-анализ показал, что роль органического вещества в процессах миграции и накопления металлов в донных отложениях вторична.
5. Корреляция в различных фракциях гумусового вещества донных отложений металлов с железом и марганцем, обусловлена образованием железомарганцевых комплексов металлов, которые, очевидно, закрепляются нерастворимыми в природных водах гумусовыми соединениями.

#### *Литература:*

- Лапин И.А., Красюков В.Н. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции металлов в природных водах // Водные ресурсы. – 1986. – № 1. – С. 134-144.
- Лунник П.Н., Зубко А.В., Зубенко И.Б., Малиновская Л.А. Адсорбция тяжелых металлов донными отложениями в присутствии гумусовых веществ // Гидробиологический журнал. – 2005. – Т. 41. – № 3. – С. 104-119.
- Почвоведение: Учеб. для вузов / Под ред. И.С. Кауричева. – М. – 1989. – 719 с.

# ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА В ДОННЫХ ОСАДКАХ МАЛЫХ ВОДОЕМОВ КЕНОЗЕРСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА (АРХАНГЕЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Воронцова О.Н., Кокрятская Н.М.

ИЭПС УрО РАН, Архангельск, [oklukina@mail.ru](mailto:oklukina@mail.ru)

Донные отложения объектов гидросферы обладают способностью накапливать различные вещества, которые поступают в них с водосборов в течение времени. В результате состав донных осадков отражает особенности эколого-геохимического состояния соответствующей территории. В то же время все химические, геохимические и биогеохимические процессы в донных отложениях регулируются посредством органического вещества.

Органическое вещество донных отложений озер включает автохтонную и аллохтонную составляющие. Запасы автохтонного органического вещества пополняются за счет фотосинтеза фитопланктона, а запасы аллохтонного – за счет выноса их с водосборной площади, поступления с атмосферными осадками, а также с бытовыми и промышленными стоками. Наибольшее количество органического вещества характерно для мелких озер с интенсивно развитой жизнью и расположенных среди болотных массивов.

К числу аллохтонных веществ в первую очередь относятся гуминовые вещества (ГВ), приносимые с лесных и заболоченных участков бассейнов. Это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, которые образуются при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды.

В данной работе исследовали донные осадки озера Масельского, расположенного на территории Кенозерского национального парка (юго-запад Архангельской области). Озеро Масельское, относится к водосборному бассейну Балтийского моря, имеет площадь зеркала 3,44 км<sup>2</sup>, среднюю глубину 3м, максимальную – 20 м. Пробы осадков были отобраны в июле 2008 года.

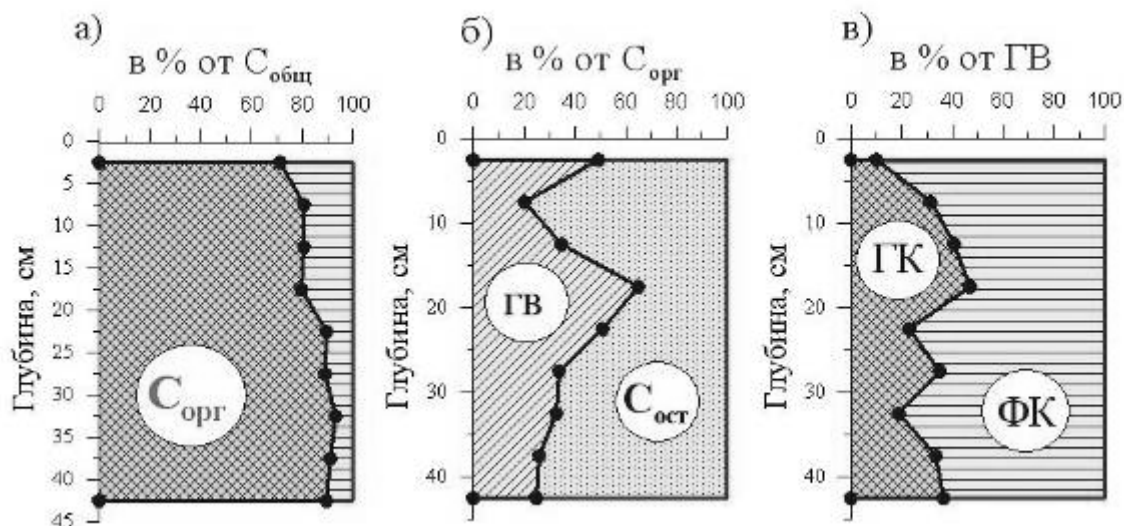


Рис. 1. Содержание ГВ в донных осадках озера Масельское.

С целью изучения состава органического вещества проводили исследования по

выделению гуминовых веществ из донных отложений. При этом ГВ, извлекаемые при щелочной экстракции, разделяются на две группы: гуминовые кислоты (ГК), выпадающие в осадок при подкислении экстракта до pH 1, и фульвокислоты (ФК), остающиеся при этом в растворе. Количество ГВ, ГК и ФК определяли по содержанию органического углерода, что позволило напрямую соотносить их содержание с общим содержанием  $C_{орг}$  в осадках, определяемым бихроматно-спектрофотометрическим методом [Методы исследования..., 1980].

В процессе исследований были получены следующие результаты. Содержание органического углерода в донных осадках составило в среднем 10,7 % (здесь и далее в расчете на сухой осадок), преимущественно изменяясь в интервале 5,8-13,0 %. Наиболее высокое значение количества органического углерода (28,9 %) отмечено в самых верхних горизонтах осадка, которые представляли собой сильнообводненную гелеобразную субстанцию. Доля органической составляющей в общем содержании углерода не опускалась ниже 80-90 % (рис. 1а).

На долю гуминовых веществ приходится в среднем 37 % от общего содержания органического углерода (рис. 1б). Среднее содержание гуминовых веществ в донных отложениях составило 3,8 %, изменяясь преимущественно в интервале от 2,2 до 5,3 %. В составе гуминовых веществ преобладают фульвовые кислоты, составляющие 64 % от гуминовых веществ (рис. 1в).

В целом следует отметить, что соотношение гуминовых и фульвовых кислот (ГК:ФК = 33:67) в пределах исследованной толщи осадков изменялось незначительно, хотя на нижних горизонтах колонок намечается тенденция к возрастанию роли ГК в общем содержании ГВ. Это, скорее всего, является отражением изменения качественного состава органического вещества в ходе его гумификации и минерализации.

#### *Литература:*

Методы исследования органического вещества в океане. – М.: Наука. – 1980. – 343с.

## **ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД ПРИ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТ ПО НЕЙТРАЛИЗАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ**

Глязнецова Ю.С., Тимофеев А.А.

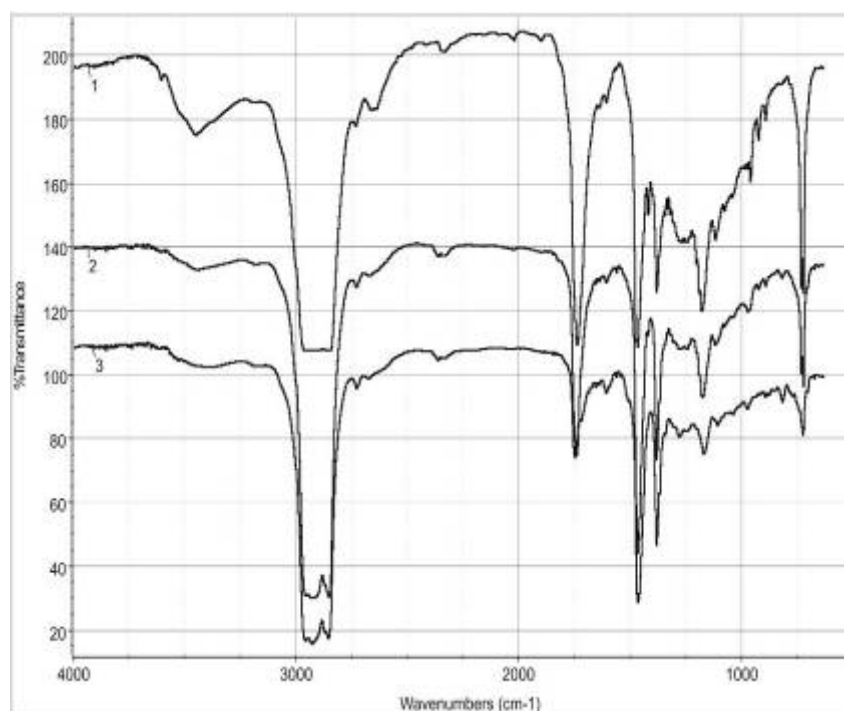
*ИПНГ СО РАН, Якутск, geochemlab@ipng.ysn.ru*

В Институте проблем нефти и газа СО РАН проводятся исследования по разработке методов обезвреживания разливов нефти и нефтепродуктов (НП) на основе местных сорбентов, активированных аборигенными углеводородокисляющими микроорганизмами (УОМ).

Оценка эффективности разрабатываемых способов очистки с применением нефтедеструкторов и контроль качества рекультивационных работ невозможны без знания как особенностей трансформации нефтезагрязнения, так и учёта природного фона и

наложения вторичных факторов.

Для оценки загрязнения почв нефтью и НП, повышения эффективности контроля за работами по нейтрализации нефтезагрязнения были разработаны информативные параметры. Для этого был использован комплекс аналитических методов органической геохимии: ИК-Фурье спектроскопия, газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия и геохимический подход при выборе параметров, который учитывал специфику состава загрязнителей и нативного органического вещества (ОВ) почв – природного фона. Разработанные геохимические параметры позволяют: 1) дифференцировать нефтезагрязнение от природного ОВ почв; 2) определять остаточное содержание нефтяных углеводородов при разливах как легких, так и тяжелых НП; 3) идентифицировать и определять характер распределения индивидуальных углеводородов в составе нефтезагрязнения; 4) оценить качество выполнения рекультивационных работ на загрязненных территориях. По нашим данным наиболее информативными параметрами являются: выход хлороформенного битумоида, тип ИК-спектра, соотношения в групповом составе ХБ углеводородных и асфальтово-смолистых компонентов, особенности индивидуального состава насыщенных углеводородов.



**Рис. 1.** ИК-спектры хлороформных экстрактов проб почв: 1 – фоновая проба, выход ХБ 563 мг/кг; 2, 3 – пробы, загрязненные нефтью, выход ХБ 122 мг/кг и 4125 мг/кг соответственно

Данный геохимический подход был использован для оценки эффективности работ по нейтрализации загрязнения почв после аварийного разлива нефти. В условиях открытой экосистемы проведен эксперимент по нейтрализации нефтезагрязнения. В качестве нефтедеструкторов применялись: аборигенные УОМ, выделенные из почв исследуемой территории, природные минеральные сорбенты (цеолит и вермикулит) и светокорректирующая пленка (полимерный материал, содержащий в своем составе фотолуминофоры, позволяющий повысить температурный режим почвы, тем самым увеличить численность УОМ).

Эксперимент состоял из двух этапов. На первом этапе на опытных участках были отобраны загрязненные пробы почв и после этого проведена обработка почв УОМ. На втором этапе через 45 дней на этих участках были повторно отобраны пробы почв для

изучения процессов деструкции нефти и оценки эффективности проведенных работ. Кроме того, были отобраны фоновые пробы в районе исследуемой территории.

Для оценки нефтезагрязнения важной задачей является определение техногенной составляющей на фоне присутствия природного ОВ почв, вклад которого может существенно завязать уровень нефтезагрязнения. Для изучения естественного геохимического фона были использованы методы современной органической геохимии. Содержание НП в почвах определяли по выходу хлороформенного битумоида (ХБ).

Как видно из рисунка 1, где приведены ИК-спектры экстрактов из проб почв, характеризующих природный фон и нефтезагрязнение.

В ИК-спектре экстракта фоновой пробы (рис. 1, спектр 1) преобладают полосы поглощения (п.п.) кислородсодержащих групп и связей по сравнению с п.п. алифатических структур и ароматических циклов. Доминирующая в спектре п.п. в области  $1700-1740\text{ см}^{-1}$  указывает на высокое количество карбонильных групп, а сильное поглощение в области  $1170\text{ см}^{-1}$  – на высокое количество эфирных связей, поглощение в области  $3300-3400\text{ см}^{-1}$  – на участие гидроксильных групп в составе экстрактов данных проб. В химической структуре значительно участие длинных метиленовых цепей (дублет  $720$  и  $730\text{ см}^{-1}$ ) и низкое - соединений с ароматическими циклами ( $750$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ ). Спектр – типичен для ХБ незрелого органического вещества современных осадков, в данном случае – незагрязненной почвенной пробы.

В ИК-спектре ХБ пробы нефтезагрязненной почвы (рис.1 , спектр 3) (содержание ХБ –  $4125\text{ мг/кг}$ ) напротив доминируют п.п. углеводородных компонентов по сравнению с кислородсодержащими фрагментами молекул. Конфигурация ИК-спектра данной пробы, как и загрязнителя (нефти), определяется исключительно углеводородной составляющей: набором метиленовых, метильных групп и ароматических циклов - интенсивных п.п. в области  $650-1000\text{ см}^{-1}$ ,  $1380$ ,  $1460$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ .

Тип ИК-спектров указывает на вклад техногенных нефтяных углеводородов в состав изученных экстрактов даже в пробах с низкими выходами ХБ - на уровне средних фоновых значений (рис. 1, спектр 2), что можно рассматривать как одно из преимуществ метода ИК-спектроскопии.

В начале эксперимента был выявлен участок с очень высоким уровнем загрязнения (С-4) **52809** мг/кг (табл. 1). Сравнительный анализ спектра этой пробы со спектром нефти указывал на их идентичность, что позволило диагностировать эту пробу как нефтезагрязненную.

После обработки почв УОМ остаточное содержание нефти в пробах снизилось почти до уровня, соответствующего среднему и фоновому ( $5161$  и  $272\text{ мг/кг}$ ) (табл. 2). При этом в структурно-групповом составе экстрактов увеличилось содержание кислородсодержащих групп и связей. Согласно групповому компонентному составу доля асфальтово-смолистых компонентов стала преобладать над углеводородными.

**Таблица 1.** Характеристика проб почв с опытных участков.

№ п/п	№ опытного участка	Содержание НП*, мг/кг		К деструкции, %	Условия эксперимента
		Исходное	Через 45 дней		
1	2	4	5	6	7
1	С-2	3264	2478	24	Цеолит
2	С-3	3025	1889	37	Вермикулит
3	С-4	<b>52809</b>	5161	89	УОМ+светокорректирующая пленка
4	С-13	3586	272	92	УОМ
5	С-14	2323	707	69	УОМ

Для оценки степени деструкции нефтезагрязнения был введен коэффициент равный:  $[(XБ_{исх.} - XБ_{ч/з 45дн.})/XБ_{исх.}] * 100 \%$ . Как видно из рисунка 2 за время проведения эксперимента (45 дней) по очистке нефтезагрязненной территории с применением УОМ коэффициент деструкции нефти в пробах с опытных участков составил от 69 до 92 %.

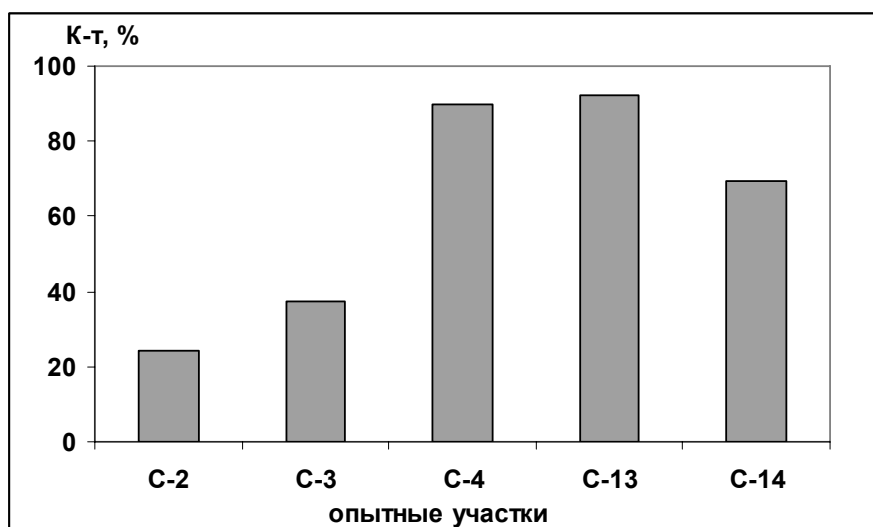


Рис. 2. Степень деструкции нефти в почвах с опытных участков

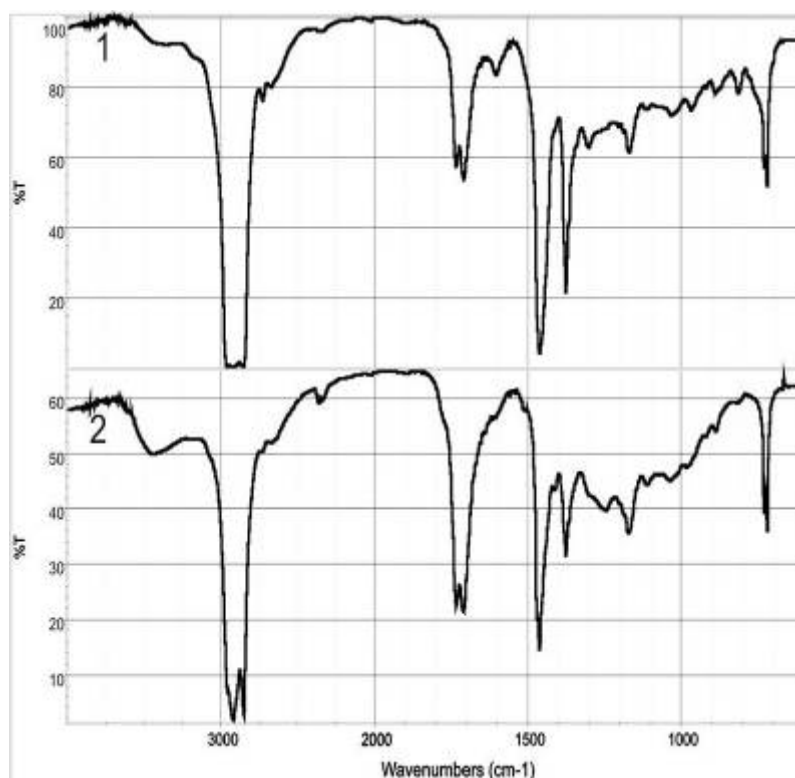


Рис. 3. ИК-спектры хлороформенных экстрактов почвенных проб до (1) и после (2) проведения очистки, К деструкции = 92,4 %, опытный участок С-13

Пробы с опытного участка (С -13) характеризовались умеренным уровнем загрязнения, после внесения УОМ через 45 дней уровень загрязнения стал фоновым, степень деструкции нефтезагрязнения составила 92 % (табл. 2), а выход экстракта

снизились с 3586 до 272 мг/кг. В структурно-групповом составе экстракта возросло количество кислородсодержащих групп и связей (рис. 3).

Отмеченные изменения в химическом составе почвенных проб после обработки УОМ: уменьшение доли нефтяных углеводородов и увеличение доли кислородсодержащих соединений указывают на интенсивно протекающие процессы биодegradации нефтезагрязнения и восстановления природного фона. Высокий коэффициент деструкции (до 89 %) даже в пробах с высоким уровнем загрязнения (С-4) при биоремедиации почв свидетельствует об эффективности нефтедеструкторов.

На опытных участках после проведения очистки с применением разных сорбентов и способов очистки за 45 дней степень деструкции составила 69-92 %. При использовании только минеральных сорбентов (без УОМ) – цеолита и вермикулита деструкция значительно ниже и составила 24 % и 37 %, соответственно.

В результате проведенных работ по очистке нефтезагрязненных участков, по данным геохимических исследований, почвы переведены в состояние, соответствующее безопасному уровню загрязнения, при котором почвы обладают способностью к естественному самовосстановлению.

Таким образом, геохимический подход с применением современных аналитических методов позволяет проследить направленность процессов трансформации состава разлитой нефти в почвах, оценить уровень нефтезагрязнения, степень его деструкции в процессе проведения рекультивационных работ, что необходимо при создании новых эффективных способов нейтрализации нефтезагрязнений.

## **ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РТУТИ В ПОЧВАХ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ ПРИАНГАРЬЯ**

Гордеева О.Н., Рязанцева О.С.

Научный руководитель – к.г.-м.н. Белоголова Г.А.

*ИГХ СО РАН, г. Иркутск, [gordeeva@igc.irk.ru](mailto:gordeeva@igc.irk.ru)*

Ртуть является одним из наиболее опасных элементов-загрязнителей биосферы с самым высоким показателем токсичности среди тяжелых металлов, что обусловлено ее способностью блокировать белковые молекулы, нарушать их биосинтез, вызывать мутагенные изменения в ДНК, подавлять рост и ускорять старение растений. Для Hg не установлено положительного влияния на живые организмы. Особенно опасны ртутьорганические соединения, т.к. они намного токсичнее и активнее захватываются живыми организмами. Монометилртуть официально признана тератогенным ядом, способным проникать сквозь плацентарный барьер и приводить к порокам развития у потомства [Ефимова и др., 2004].

Загрязнение окружающей среды ртутью и связанные с этим случаи острого отравления людей происходили преимущественно при использовании Hg-содержащих препаратов или оросительных вод в сельском хозяйстве, Hg в промышленности. Существенный вклад в загрязнение этим элементом вносят золоторудные и ртутные рудники, а также предприятия ТЭЦ. Природные источники Hg приурочены к разломам земной коры и объектам вулканической деятельности. Летучесть Hg и ее соединений способствует перераспределению



их между всеми компонентами биосферы и образованию различных форм нахождения этого металла. Кроме того, важная роль в миграции Hg в окружающей среде, особенно в почвах и водоемах, принадлежит микроорганизмам, которые переводят ее из неорганической формы в органическую, в том числе в метилртуть [Иванов, 1997; Кабата-Пендиас и др., 1989; Кузубова и др. 2000]. В связи с высокой миграционной способностью Hg в окружающей среде и токсичностью ее соединений, необходимы комплексные биогеохимические исследования, особенно при наличии ртутных техногенных аномалий.

Для Приангарья проблема ртутного загрязнения стоит достаточно остро. Здесь расположены предприятия, применявшие в производственном процессе ртутный электролиз – ООО «Усольехимпром» (г. Усолье-Сибирское), ОАО «Саянскхимпласт» (г. Зима) – и ставшие основными техногенными источниками Hg в регионе. По данным [Государственный доклад..., 2001] за годы работы цеха ртутного электролиза (ЦРЭ) на предприятии «Усольехимпром» общий расход Hg составил 1460,6 т, из них механические потери – 510-530 т, выбросы в атмосферу – 78 т, в воду – 21,5 т, запасы в шламонакопителях – 668 т; концентрации Hg в рыхлых отложениях территории ЦРЭ по подсчетам составляют 345-500 т. Кроме того, высокие концентрации Hg установлены в почвах промплощадки бывшего Ангарского металлургического завода по производству мышьяка (АМЗ, г. Свирск) [Гордеева и др., 2010].

Ранее проводились исследования влияния «Усольехимпрома» на поступление Hg в акваторию Братского водохранилища и его обитателей, а также в донные отложения, выявившие загрязнение Hg всех исследованных объектов [Коваль и др., 1999; Коваль и др., 2008; Perrot et al., 2010]. Установлено накопление этого элемента в продуктах питания Усольского района [Белоголова и др., 2004]. Результаты этих и некоторых других исследований стали обоснованием для закрытия ЦРЭ на предприятии «Усольехимпром» в 1998 г. В 2006 г. была прекращена деятельность аналогичного цеха и на предприятии «Саянскхимпласт». Тем не менее, количества Hg, накопленные в почвах, водах и донных отложениях р. Ангары, а также техногенное месторождение Hg на территории «Усольехимпрома», еще долгое время будут оставаться опасными источниками этого металла для окружающей среды Приангарья. В сложившейся ситуации закономерности поведения ртути в почвах региона остаются мало изученными.

**Таблица 1.** Краткая методика постадийных вытяжек Hg из почв (по Bloom et al., 2003).

Фракция	Экстрагент	Характеристика извлекаемых соединений ртути	Типичные растворимые соединения
1	Дист. вода	Водорастворимые	HgCl <sub>2</sub>
2	0,1 М СН <sub>3</sub> СООН + 0,01 М НСl, рН 2	Кислоторастворимые	HgO, HgSO <sub>4</sub>
3	1 М NaOH	Органокомплексы	Гуматы Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , СН <sub>3</sub> Hg
4	12 М HNO <sub>3</sub>	Прочносвязанные	В решетке минералов-носителей, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Hg <sup>0</sup>
5	Царская водка	Сульфиды	HgS, HgSe

Целью данной работы является рассмотрение особенностей миграции Hg в почвах в условиях Приангарья. Объектами исследования стали почвы, отобранные на территории «Усольехимпрома» в 1,5-3 км от ЦРЭ, в 10 км от г. Усолье-Сибирское и сельскохозяйственные почвы, удаленные от г. Усолье-Сибирского на 30 км (пос. Новомальтинск). Для сопоставления приводятся данные по валовым содержаниям Hg в почвах г. Свирска, Иркутска, Черемхово. В почвах территории «Усольехимпрома», а также удаленных от него на 10 и 30 км, в отдельном эксперименте были изучены формы нахождения Hg по методике [Bloom et al., 2003]. Последовательно получено 5 фракций, отражающих формы нахождения Hg в почвах (табл. 1). В качестве примера рассмотрены

также некоторые особенности поступления Hg из почв в растения (дикорастущие и культурные), отобранные сопряженно. Содержания Hg в почвах, вытяжках из них и растениях определялись методом атомной абсорбции на спектрометре «РА-915+». Нижний предел обнаружения данного метода для валовых содержаний Hg в почвах и растениях составляет 0,005 мг/кг, для вытяжек из почв – 0,0005 мг/кг. Систематическая ошибка анализа – 20%.

В таблице 2 представлены валовые содержания Hg в почвах городов Приангарья и их окрестностей. Концентрации Hg в почвах территории «Усольехимпрома» не превышают ПДК, но на порядок выше регионального фона. Установлено повышенное содержание Hg в верхнем 10-и сантиметровом слое лесных почв в 10 км от г. Усолье-Сибирское (до 0,36 мг/кг), что может быть связано с атмосферным переносом Hg как от «Усольехимпрома», так и с газопылевыми выбросами от ТЭЦ-11, расположенной вблизи «Усольехимпрома». Локальная ртутная аномалия зафиксирована вблизи мышьяковистых отвалов АМЗ в г. Свирск, где содержания Hg в почвах выше ПДК. Проведено сопоставление с другими городами Приангарья по материалам [Кузнецов и др., 2011; Халбаев и др., 2011]. В целом, во всех рассмотренных городах Приангарья средние содержания Hg в почвах выше регионального фона. Изучение содержаний Hg по горизонтам почв на глубину показало накопление ее в верхнем гумусовом горизонте, что характерно для этого элемента [Иванов, 1997; Кабата-Пендиас и др., 1989].

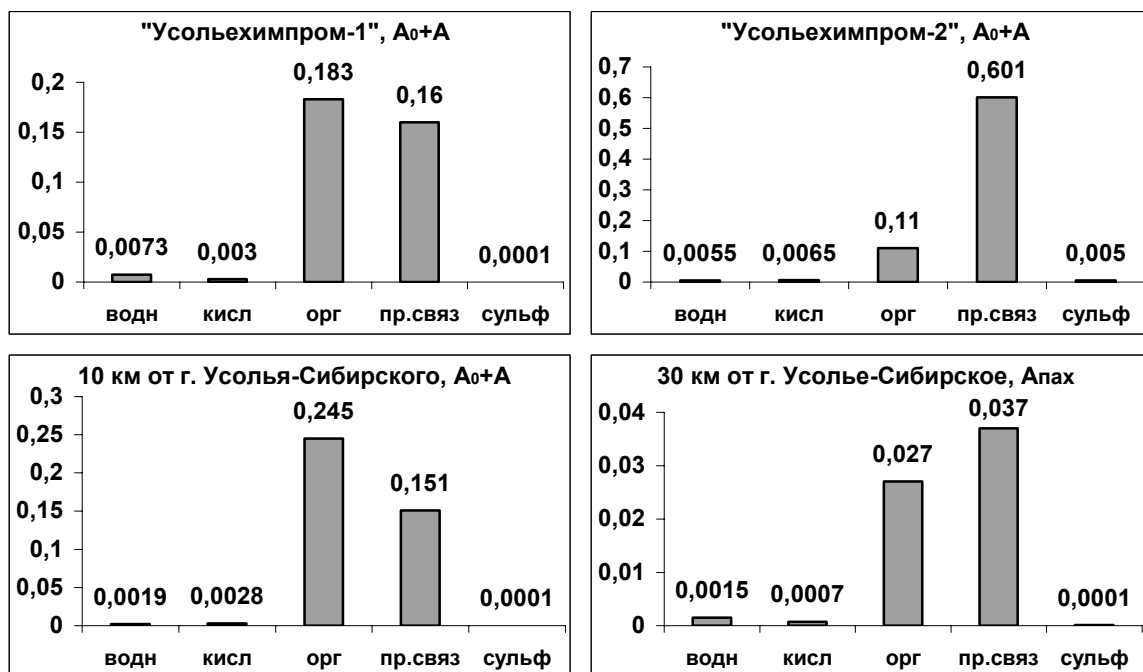
**Таблица 2.** Концентрации ртути в почвах Приангарья, мг/кг.

Место отбора, горизонт	Средн.	Мин.	Макс.
«Усольехимпром», A <sub>0</sub> +A	0,60	0,250	0,770
30 км от г. Усолье-Сибирское, A <sub>пах</sub>	0,048	0,016	0,132
г. Свирск, вблизи отвалов АМЗ, A <sub>0</sub> +A	0,270	0,011	4,560
г. Свирск, 800 м от АМЗ, A <sub>пах</sub>	0,032	0,028	0,036
г. Черемхово, А [Кузнецов и др., 2011]	0,059	0,006	0,271
г. Иркутск, A <sub>0</sub> +A [Халбаев и др., 2011]	0,095	0,003	2,675
Региональный фон [Гребенщикова и др., 2008]	0,02		
ПДК [Иванов, 1997]	2,1		

Валовые содержания Hg показывают общее распределение элемента в почвах. Для выяснения миграционных особенностей и оценки биодоступности Hg, особенно в условиях ртутного загрязнения, необходимо изучение ее форм нахождения в почвенном покрове региона. На рисунке 1 показаны предварительные данные, полученные при экстракции различных фракций Hg из почв.

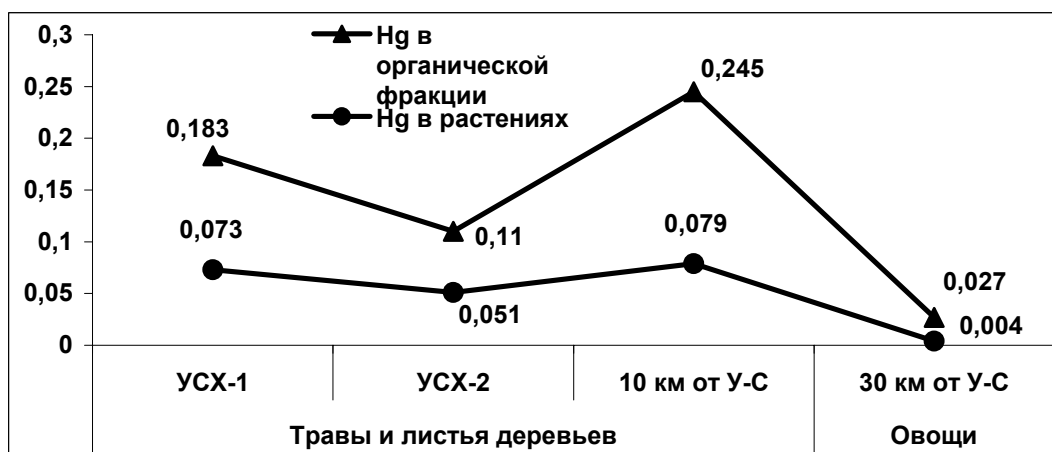
Исследования показали, что содержания Hg в водо- и кислоторастворимой фракциях незначительно, а в сульфидной – ниже предела обнаружения, за исключением пробы «Усольехимпром-2». Тем не менее, прослеживается тенденция снижения содержания Hg в водорастворимой фракции по мере удаления от основного техногенного источника. Большая часть Hg в почвах находится в органической и прочносвязанной фракциях.

Как отмечают некоторые исследователи [Иванов, 1997; Кабата-Пендиас и др., 1989], важнейшую роль в биогеохимии Hg играют органические соединения, особенно растворимые, и метилртуть, которые активнее накапливаются растениями. Изучение особенностей поступления Hg из почв в растения в условиях Приангарья показало зависимость между содержанием Hg в органической фракции почв и в растениях (сухой вес), проиллюстрированную на рисунке 2. Подобной зависимости между валовым содержанием Hg в почвах и растениях не наблюдается.



**Рис. 1.** Распределение ртути в почвах по различным фракциям, мг/кг  
 Примечание. Фракции: водн. – водная, кисл. – кислоторастворимая, орг. – органическая, пр.связ. – прочносвязанная, сульф. – сульфидная. «Усольехимпром-1» – в 1,5 км от ЦРЭ, «Усольехимпром-2» – в 3 км от ЦРЭ.

Отмечено более высокое содержание Hg в органической фракции менее загрязненных лесных почв, удаленных от г. Усолья-Сибирское на 10 км. Возможно, это связано с более высоким содержанием органического вещества в данных почвах, а также с жизнедеятельностью микроорганизмов, переводящих минеральные формы Hg в органические.



**Рис. 2.** Содержания ртути в органической фракции почв и в растениях, мг/кг  
 Примечания. УСХ – Усольехимпром, У-С – г. Усолья-Сибирское.

Таким образом, повышенные концентрации Hg в почвах Приангарья, подверженных техногенному влиянию, представляют опасность в связи с возможностью перехода Hg из почв в растения, а также в другие компоненты биосферы. При этом наиболее важная роль принадлежит органическим формам Hg, которые активнее накапливаются живыми организмами, что может приводить к накоплению этого металла в

пищевой цепи человека.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №09-05-00710-а.*

### *Литература*

Белоголова Г.А., Коваль П.В., Удодов Ю.Н., и др. Тяжелые металлы в пищевой цепи человека Приангарской промышленной зоны // Качество и безопасность продуктов питания. – Иркутск: изд-во ИргТУ. – 2004. – С. 8-14.

Гордеева О.Н., Белоголова Г.А., Гребенщикова В.И. Распределение и миграция тяжелых металлов и мышьяка в системе «почва-растение» в условиях г. Свирска (Южное Прибайкалье) // Проблемы региональной экологии. – 2010. – № 3. – С. 108-113.

Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды в Иркутской области в 2000 году. – Иркутск. – 2001. – 383 с.

Ефимова Н.В., Маторова Н.И., Коваль П.В., Андрулайтис Л.Д., Удодов Ю.Н. Опасность ртутного загрязнения и принципы здорового безопасного питания на территориях с повышенной ртутной нагрузкой (Приангарье). – Иркутск–Ангарск: РИО ГУ НЦ РВХ ВСНЦ СО РАМН. – 2004. – 48с.

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Ч. 5. – Москва: Экология. – 1997. – 576 с.

Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир. – 1989. – 440 с.

Коваль П.В., Калмычков Г.В., Остроумов В.А. и др. Ртуть в рыбе Братского водохранилища // В кн.: «Проблемы Земной цивилизации». Матер. конфер. «Теоретические и практические проблемы безопасности Сибири и Дальнего Востока». – Иркутск: ИргТУ. – 1999. – вып. 1., Ч.1. – С. 105-109.

Коваль П.В., Пастухов М.В., Бутаков Е.В., Азовский М.Г., Удодов Ю.Н. Ртуть в экосистеме Братского водохранилища и экологические последствия ртутного загрязнения // Бюллетень МОИП. Отд. биол. – 2008. – Т. 113, вып. 4. – С. 80-87.

Кузнецов П.В., Гребенщикова В.И. Картирование химического загрязнения почв г. Черемхово и его окрестностей / Матер. конфер. «Природа и общество: взгляд из прошлого в будущее». – Иркутск: ИГ СО РАН. – 2011. – С. 143-145.

Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Метилртуть в окружающей среде (распространение, образование в природе, методы определения). Аналит. Обзор / ГПНТБ СО РАН. Ин-т неорг. химии. Аналит. центр Объедин. ин-та геологии, географии и минералогии СО РАН. – Новосибирск. – 2000. – 82 с. – (сер. Экология. Вып. 59).

Халбаев В.Л., Гребенщикова В.И. Распределение ртути в почвах и почвогрунтах г. Иркутска и его окружения / Матер.конфер. «Геология Западного Забайкалья». – Улан-Удэ: БГУ. – 2011. – С. 115-117.

Bloom N.S., Preus E., Katon J., Hiltner M. Selective extractions to biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediment and soils // Anal. Chim. Acta. – 2003. – V. 479. – № 2. – P. 233-248.

Perrot V., Epov V.N., Pastukhov M.V., Grebenshchikova V.I., Zouiten C., Sonke J.E., Husted S., Donard O.F.X., and Amouroux D. Tracing Sources and Bioaccumulation of Mercury in Fish of Lake Baikal – Angara River Using Hg Isotopic Composition // Environ. Sci. Technol. – 2010. – V. 44. – № 21. – P. 8030-8037.

## **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛОЩАДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА И ТОРИЯ В ПОЧВАХ И ПОЧВОГРУНТАХ Г. ИРКУТСКА И ЕГО ОКРУЖЕНИЯ**

Грицко П.П.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, [www.rysyu-87@mail.ru](mailto:www.rysyu-87@mail.ru)*

С середины 20-го столетия на поступление и накопление химических элементов в почвах все большее влияние оказывает деятельность человека. Техногенные изменения химических свойств окружающей среды, не связанные с естественными природными

процессами, являются загрязнением [Сает и др., 1990].

Почвы Иркутской области изучались в разное время на содержание радиоактивных элементов (U, Th, Rn,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) в связи с глобальным переносом и выпадением радиоактивных осадков после ядерных испытаний на Семипалатинском и Новоземельском полигонах [Медведев и др., 1996].

Уран принадлежит к числу редких, а торий к относительно распространенных в природной среде элементов, которые обладают высокой токсичностью и используются в ядерной энергетике. По А.П. Виноградову [Иванов, 1997] среднее содержание U в гумусовых горизонтах почв составляет 4 мг/кг, Th – 6 мг/кг.

Радиоактивные элементы попадают в почву с техногенными выбросами промышленных предприятий, с локальным ветровым переносом пылевых частиц и аэрозолей золо- и шлакоотвалов, при добыче и переработке полезных ископаемых, сжигании топлива, влиянии автотранспорта, сельского хозяйства и т.д. Более того, источниками поступления, последующего рассеяния и миграции являются и собственные месторождения этих элементов.

В июне-июле 2010 г. на территории города Иркутска и его периферии проводилось опробование почвенного покрова на выявление в гумусовом горизонте концентраций урана и тория по заранее составленной и адаптированной карте масштаба 1:100000 по довольно равномерной сети (~ 1 км) с учетом проходимости местности. Глубина пробоотбора составляла до 10 см. Пробные площади находились в районах, наиболее подверженных антропогенному воздействию: Иркутск-II, Ново-Ленино, центр города, Академгородок, Аэропорт,; микрорайоны Солнечный, Первомайский, Юбилейный, Рабочее, Зеленый и др. В общей сложности было отобрано 188 почвенных проб.

Почвенные образцы анализировались методом РФА. Анализы проводились в аналитической лаборатории Института геохимии СО РАН (аналитик Т.С. Айсуева). Содержание определяемого элемента рассчитывали по интенсивностям с помощью процедуры  $\alpha$ -коррекции, имеющейся в программном обеспечении SPECTRAplus прибора S4 Pioneer. Повторяемость определения U, Th характеризуется относительным стандартным отклонением для U – 7 %, Th – 2 %. Предел обнаружения элементов составляет 1 мг/кг. Правильность методики определения U и Th в почвах оценивали с помощью стандартных образцов.

В результате первичной обработки аналитических данных в программе ArcGis методом Kernel interpolation были построены карты площадного распределения тория, урана и их соотношения в почвах и почвогрунтах города Иркутска, на которой выделены около-, собственно фоновые и так называемые «аномальные участки», отражающие степень загрязнения почв.

Полученные результаты показали неравномерное распределение содержаний элементов в почвах, а также разное распределение их по площади изученной территории города.

Анализ полученных эмпирических данных проводили в сравнении с фоновым содержанием исследуемых поллютантов по Иркутской области [Гребенщикова и др., 2008], которое для U составило 2,01 мг/кг, для Th – 6,26 мг/кг. По результатам исследования в 2010 г. фоновое содержание U оказалось идентичным – 2,01 мг/кг, Th – несколько выше регионального фона – 9,00 мг/кг. Содержание урана варьирует в пределах от < 1 до 23,30 мг/кг, тория – от 2,90 до 27,44 мг/кг. Среднее содержание урана составило 2,85 мг/кг, тория – 9,33 мг/кг.

Максимальные концентрации урана проявились в виде двух небольших по площади локальных аномалий в районе Иркутска-II: возле теплоэлектроцентрали, работающей на угле и вблизи взлетной полосы ОАО НПК «Иркут» (Иркутский авиазавод) – 23,30 мг/кг и 15,80 мг/кг соответственно.

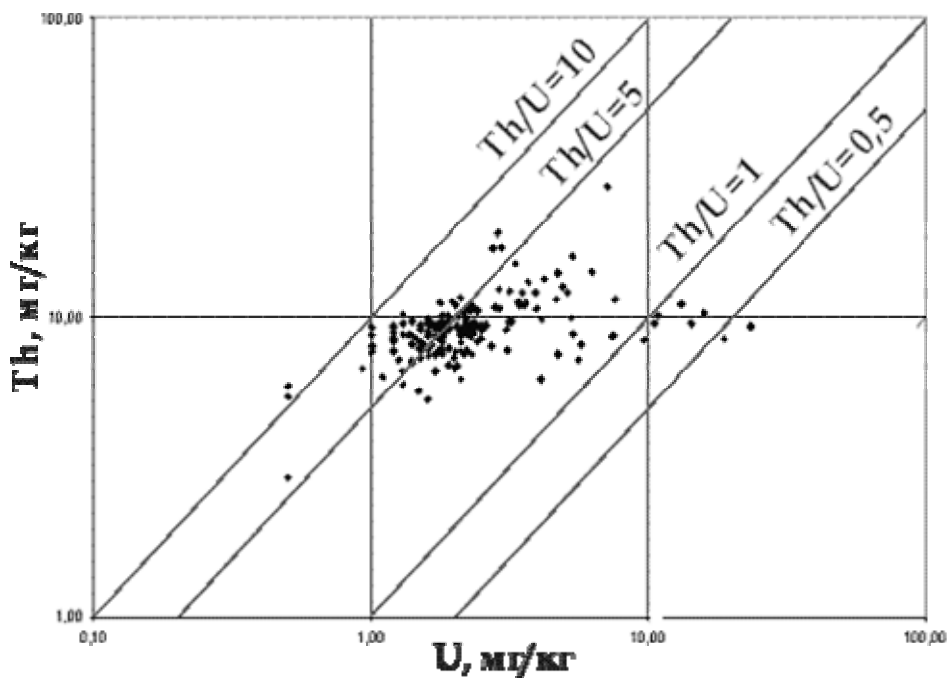
По воздействию на окружающую среду угольная промышленность остается одной из наиболее важных отраслей горнодобывающей промышленности. В частности, деятельность угольных предприятий может оказаться причиной формирования техногенно усиленного радиационного фона на значительных участках местности, в результате извлечения угля из недр Земли. Вместе с углем извлекаются естественные радионуклиды, их концентрирование происходит в золошлаковых отходах и газовой-аэрозольных выбросах тепловых электростанций.

Относительно повышенное содержание урана (18,74 мг/кг) наблюдается на острове Юность возле детской железной дороги. В районе военной базы микрорайона Зеленый и вдоль промзоны микрорайона Рабочее также отмечаются отдельные небольшие участки с содержанием урана, превышающим значение регионального фона.

Максимальные концентрации тория отмечаются в Правобережном районе Иркутска – предместье Марата (19,94 мг/кг – возле Радищевского кладбища) и непосредственно в предместье Радищева на одном из дачных участков садоводства; а также в районе военной базы микрорайона Зеленый (27,44 мг/кг).

Слабый и условно фоновый уровни загрязнения почв и почвогрунтов города U и Th, занимающие половину рассматриваемой площади города, рассредоточены, преимущественно, по окраинам города, на дачных, садовых участках и сельскохозяйственных земельных угодьях.

Важным оценочным показателем загрязнения почв является величина Th/U отношения (рис. 1).



**Рис. 1.** Распределение содержаний U и Th относительно их отношения в почвах и почвогрунтах гумусового горизонта г. Иркутска и его периферии.

Анализ литературных данных позволяет утверждать, что Th/U отношение на уровне 3-5 наблюдается у подавляющего большинства почв различных регионов, стран и континентов вне зависимости от их генетического типа [Рихванов, 2009]. Результаты проведенного исследования показали, что соотношение Th/U в почвах и почвогрунтах города Иркутска и его периферии преимущественно находится на уровне регионального значения – 3,5-5. Наблюдаются единичные отклонения от фонового значения, не оказывающие заметного влияния на состояние окружающей среды.

Приведенные результаты распределения концентраций U и Th в гумусовом горизонте почв и почвогрунтах г. Иркутска и его периферийных площадей свидетельствуют о широкой распространенности и высокой изменчивости содержаний этих элементов, которые зачастую превышают региональный фон.

Локальные участки повышенных концентраций рассматриваемых поллютантов имеют, скорее всего, техногенный генезис, обусловленный деятельностью промышленных комбинатов, сжиганием углей Черемховского и Азейского угольных бассейнов на ТЭЦ и различного рода котельными, а также трансрегиональным переносом выбросов радионуклидов при ядерных испытаниях.

Несколько пониженные значения Th/U отношения в почвах и почвогрунтах города (0,5-3), а также повышенные (5-10) по сравнению с уровнем регионального значения [Гребенщикова и др., 2008] свидетельствует о том, что иногда происходит нарушение природного равновесия и проявляется наличие техногенной нагрузки.

Рассматриваемых данных, естественно, недостаточно для корректной оценки содержания природных и техногенных радионуклидов. Тем не менее, участки с явным превышением значений регионального фона требуют постановки на них детальных исследований.

#### *Литература:*

Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев Н.А., Ломоносов И.С. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон). – Новосибирск. – 2008. – 234 с.

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Москва: Изд-во «Экология», 1997. – Т. 6. – 607 с.

Медведев В.Н., Китаев Н.А., Мясников А.А., Кузьмин М.И., Коваль П.В., Фалилеев А.Н. Распределение <sup>137</sup>Cs в почвах Прибайкалья // ДАН. – 1996. – С. 93-96.

Рихванов Л.П. Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиозологии: учебное пособие. – Томск: СГТУ. – 2009. – 184 с.

Саев Ю.Е., Ревич В.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. – Москва. – 1990. – 335 с.

## **РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА В ВОДАХ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА**

Загорулько Н.А., Алиева В.И.

*ИГХ СО РАН, Иркутск natalina1981@mail.ru*

Йод относится к числу рассеянных элементов. Входя в состав тиреоидных гормонов, он играет важную роль в жизнедеятельности организма человека и животных. В условиях дефицита йода у человека снижается функциональная активность щитовидной железы, что приводит к развитию широкого круга заболеваний [Авцин и др., 1991].

Йод поступает в организм с продуктами растительного и животного происхождения, с водой и лишь незначительная часть его поступает с воздухом. Содержание микроэлемента в воде используется как интегральный показатель при оценке йодного уровня местности [Савченков, 2009]. Мнения разных авторов об уровне содержания йода в воде, достаточном для обеспеченности им населения, расходятся. Одни исследователи считают, что развитие эндемического зоба у населения не выявляется при содержании йода в водах от 0,0100 мг/ дм<sup>3</sup> и выше [Савченко, 1961], другие приводят уровень йода,

необходимый для питьевых вод, вдвое ниже – 0,005 мг/дм<sup>3</sup> [Кашин, 1987].

Содержание йода в природных водах зависит от условий формирования их химического состава. Наименьшее содержание микроэлемента характерно для пресных поверхностных вод, которые содержат 0,001-0,003, реже до 0,005 мг/дм<sup>3</sup> йода [Покатилов, 1983]. Среднее содержание йода в речных водах составляет 0,0018 мг/дм<sup>3</sup> [Гольдшмидт, 1938].

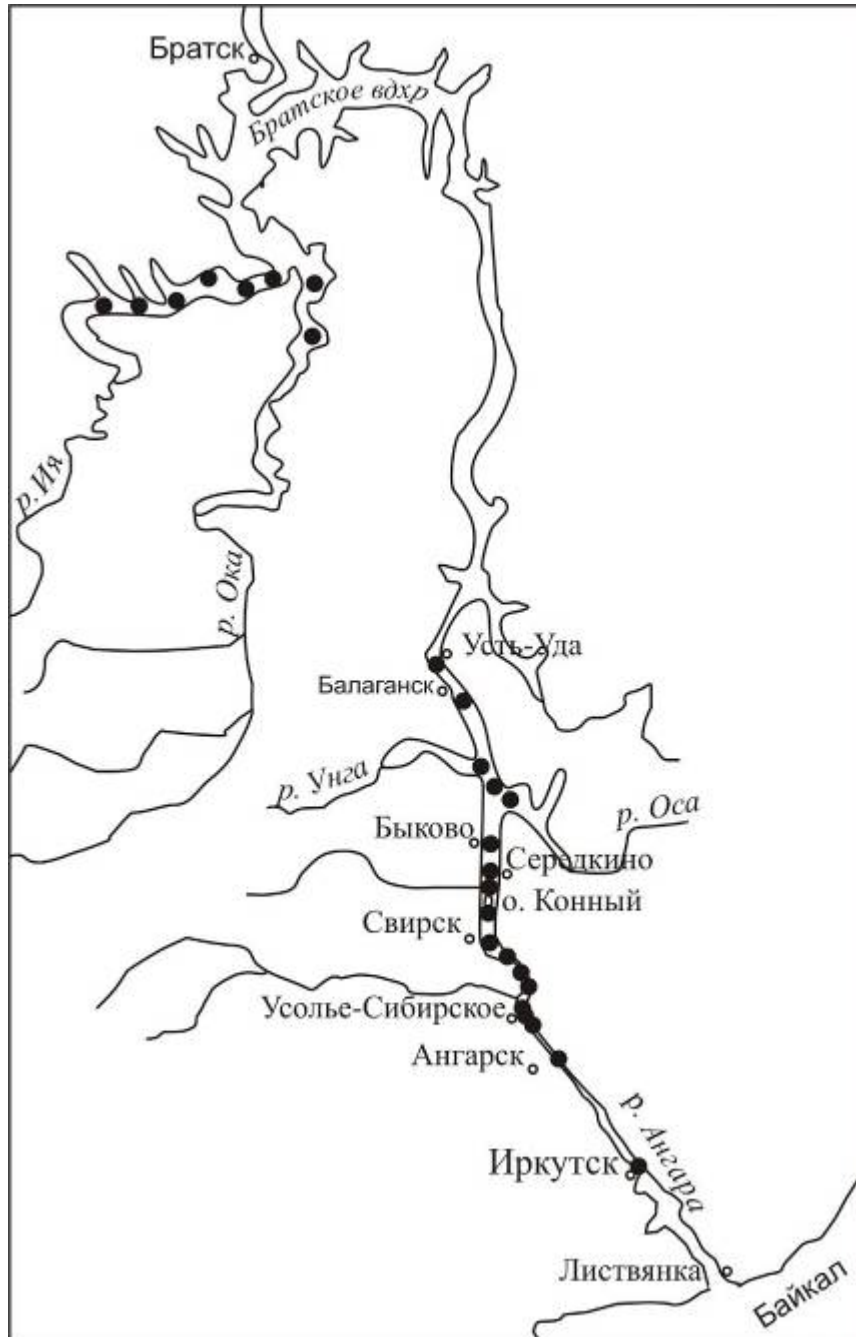


Рис. 1. Карта-схема отбора проб.

Вытекая из оз. Байкал, река Ангара на значительном расстоянии сохраняет его основные гидрохимические черты. Не смотря на то, что вода Байкала является стандартом питьевых вод, содержание в ней некоторых микроэлементов, в том числе и йода, не достаточно для поддержания оптимального баланса в организме человека. Проведенными



ранее исследованиями, Иркутская область отнесена к йоддефицитным провинциям России. Поэтому вызывает интерес изучение распределения йода в водах Братского водохранилища, созданного подпором вод р. Ангара, р. Ока и р. Ия плотиной ГЭС, с целью выявления его геохимических особенностей на отдельных участках местности. В большей степени это относится к р. Ангара, на которой расположена сеть водозаборов, используемых для питьевых нужд проживающего на ее побережье населения.

**Таблица 1.** Результаты определения йода в пробах поверхностной и придонной воды Братского водохранилища

№ точки	Точка отбора	Содержание йода, мг/дм <sup>3</sup>	
		Поверхностная вода	Придонная вода
<b>Р. Ангара</b>			
1	г. Иркутск	0,0029	-
2	г. Ангарск	0,0016	-
3	3 км выше г. Усолье-Сибирское	< 0,0010	-
4	Район г. Усолье-Сибирское	0,0032	-
5	Район г. Усолье-Сибирское	0,0010	-
6	О-ва Маркова	< 0,0010	-
7	Д. Буреть	0,0015	0,0010
8	Д. Бархатово	< 0,0010	< 0,0010
9	г. Свирск	0,0017	-
10	о. Конный	0,0018	-
11	Д. Казачье	0,0010	0,0018
12	д. Середкино	0,0014	-
13	д. Быково	0,0021	-
14	Устье зал. Оса	0,0021	-
15	Междуречье рек Оса и Унга	0,0045	0,0094
16	Устье зал. Унга	0,0038	-
17	Пос. Балаганск	0,0023	-
18	Д. Усть-Уда	0,0012	-
<b>р. Ока</b>			
19	90 км с.х.	0,0033	-
20	107 км. с.х.	0,0021	-
<b>Р. Ия</b>			
21	10 км. с.х.	0,0169	-
22	25 км. с.х.	< 0,0010	-
23	Зал. Худобка	0,0028	-
24	зал. Силоть	0,0026	0,0022
25	50 км с.х.	0,0062	< 0,0010
26	86 км. с.х.	0,0038	< 0,0010

Примечание: прочерк - нет данных.

Для работы использованы данные, полученные в результате мониторинговых работ по изучению макро- и микроэлементного состава вод Братского водохранилища, проводимых Институтом геохимии СО РАН в 2009-2010 гг. Точки отбора проб расположены по р. Ангара (г. Иркутск (0,4 км судового хода (с.х.) – залив Бирит (263 км с.х.)), по р. Ока (90, 107 км с.х.), по р. Ия (10 – 86 км с.х.) (рис. 1). Пробы воды отбирали фторопластовым батометром; поверхностную – с глубины до 0,6 м, придонную – в метровом слое от дна. На месте отбора пробы воды на йод консервировались раствором NaOH 10 % до pH > 11.

Определение йода в пробах воды проводили методом катодной инверсионной вольтамперометрии на ртутно-пленочном электроде (прибор – аналитический вольтамперометрический комплекс СТА). Подготовку проб к анализу проводили путем

упаривания и дальнейшего окислительного плавления и восстановления сухого остатка [МУ 08-47/112].

Характерной чертой р. Ангара является ее малая минерализация. Еще более низкую минерализацию имеют притоки р. Ангара – р. Ока и р. Ия. При некоторой неоднородности ионного состава этих рек наблюдается общность химического состава вод Ангарской, Окинской и Ийской частей Братского водохранилища – воды всех частей гидрокарбонатные кальциевые.

Результаты определения концентраций йода в воде р. Ангара и Братского водохранилища представлены в табл. 1. Характер распределения его в разных ветвях Братского водохранилища имеет некоторые различия. Ангарская и Окинская части Братского водохранилища характеризуются небольшими содержаниями этого микроэлемента, среднее содержание йода составляет  $0,0019 \text{ мг/дм}^3$  и  $0,0027 \text{ мг/дм}^3$ , соответственно. Полученные нами результаты хорошо сопоставимы с данными по пресным и речным водам в целом [Покатилов, 1983; Гольдшмидт, 1938] и с, опубликованными ранее, его содержаниями на водозаборах р. Ангара в районе городов Иркутск ( $0,0023 \text{ мг/дм}^3$ ) и Ангарск ( $0,0067 \text{ мг/дм}^3$ ) [Савченков, 2002]. Отметим, что содержание йода в истоке р. Ангара (пос. Листвянка), рассчитанная в процессе ежемесячного мониторинга в период 2009-2010 гг., составляет  $0,0013 \text{ мг/дм}^3$  и может быть использована, как фоновое значение для данного региона.

Наибольшими содержаниями йода характеризуется вода Ийской части Братского водохранилища, в большинстве отобранных проб концентрация микроэлемента превышает средние значения для речных вод. Средняя концентрация йода по Ийской части составляет  $0,0062 \text{ мг/дм}^3$ .

Представляют интерес те точки опробования, в которых концентрации йода достигают максимальных значений. В Ангарской части это междуречье рек Оса и Унга. Здесь концентрация йода в придонной воде, отобранной с глубины 24 м, в 2 раза превышает его значение на поверхности, которое является максимальным для поверхностных вод по всей рассматриваемой части. Повышенными являются концентрации йода в районе г. Усолье-Сибирское и устье р. Унга, что может быть связано с поступлением их с рассолами. По данным [Пиннекер, 1966], именно в этих точках Ангарской части водохранилища находятся соленые и рассольные источники с высокими солевыми расходами (г. Усолье-Сибирское –  $709 \text{ г/сек.}$ , междуречье рек Оса и Унга –  $53 \text{ г/сек}$  и  $71 \text{ г/сек.}$ ). Содержание йода в них  $0,41$  и  $0,50 \text{ мг/дм}^3$ , соответственно [Пиннекер, 1966]. Выходы сильноминерализованных подземных вод обладают малым дебитом и существенного влияния на гидрохимический состав реки не оказывают. По мере удаления от этих источников концентрация микроэлемента снижается за счет разбавления и потерь йода в процессе испарения.

В Ийской части водохранилища высокие концентрации йода приурочены к выделенным ранее [Дзюба, 1984] очагам скрытой разгрузки рассолов, за счет которых, вероятно, может осуществляться привнос микроэлемента в водную систему Братского водохранилища.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлен неравномерный характер распределения йода в водах Братского водохранилища. Выявлены различия в уровнях его концентрации в разных частях водоема. Отмечены участки с содержаниями элемента, повышенными относительно среднего значения для пресных вод и которые, вероятно, могут быть приурочены к местам разгрузки трещинных и трещинно-жильных подземных вод. Выявленные закономерности подтверждают данные о дефиците йода в водах р. Ангара и Братского водохранилища.

### *Литература:*

- Авцин А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А. и др. Микроэлементозы человека. – Москва: Медицина – 1991. – 437с.
- Гольдшмидт В.М. Сборник статей по геохимии редких элементов. – М.-Л.: ГОНТИ. – 1938. – 244с.
- Дзюба А.А. Разгрузка рассолов Сибирской платформы. – Новосибирск: Наука. – 1984. – 158 с.
- Кашин В.К. Биогеохимия, физиология и агрохимия йода. – Л.: Наука. – 1987. – 261с.
- Кашин В.К. Йод в объектах окружающей среды Забайкалья и эффективность обогащения им растений // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т. 16. – С. 173-182.
- МУ 08-47/112. Методы измерения массовой концентрации йода в йодированных пищевых продуктах (напитки безалкогольные, воды питьевые и минеральные, хлеб, соль поваренная). – Томск. – 2004. – 55 с.
- Пиннекер Е.В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. Москва: Наука. – 1966. – 332 с.
- Покатиллов Ю.Г. Биогеохимия микроэлементов и эндемические болезни в Баргузинской котловине (Забайкалье). – Новосибирск: Наука. – 1983.
- Савченко П.С. Методы химического и микробиологического анализа воды. – Киев. – 1961. – 120с.
- Савченков М.Ф., Селятицкая В.Г., Колесников С.И. и др. Йод и здоровье населения Сибири. – Новосибирск: Наука. – 2002. – 286 с.
- Савченков М.Ф. Дефицит йода среди населения г. Иркутска и его медицинские последствия // Сибирский медицинский журнал. – 2009. – Т. 84. – № 1. – С. 65-67.

## **ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЕНЁВСКО-ТАРУССКОГО ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТА МАЛОЯРОСЛАВЕЦКОГО РАЙОНА КАЛУЖСКОЙ ОБЛАСТИ**

Иваненко А.С.

Научный руководитель - доцент Строгонова Л.Н.

*ВГУ, Воронеж, diabolik\_00@mail.ru*

В данной статье приводятся результаты гидрогеохимической оценки подземных вод венёвско-тарусского водоносного горизонта и смежных с ним водоносных горизонтов: четвертичного, протвинского и алексинского. Оценка качества вод даётся по отношению к нормам СанПин 2.1.4.1074-01 «Питьевые воды».

Оценка венёвско-тарусского водоносного горизонта проводилась по анализам, выполненным при бурении скважины и проведении опытных гидрогеологических работ на водозаборе ООО «ДСК «ГРАС-Калуга».

Геологический разрез исследуемого района в основном представлен отложениями нижнего и среднего отделов каменноугольной системы. Отложения юрской и неогеновой систем имеют ограниченное распространение. Коренные отложения повсеместно перекрыты четвертичным чехлом [Оценка запасов..., 2010].

Венёвско-тарусский водоносный горизонт в пределах исследуемого района имеет неограниченное распространение. Он приурочен к известнякам венёвского, тарусского и михайловского стратиграфических горизонтов. Мощность водоносного пласта составляет от нескольких до 49,5м. На участке водозабора находится на глубине 83,2 м, вскрытой мощности 26,8 м. Водоносный горизонт гидравлически связан с залегающим ниже алексинским водоносным горизонтом. Воды венёвско-тарусского горизонта по всей площади напорные [Оценка запасов..., 2010].

Питание венёвско-тарусского водоносного горизонта осуществляется за счёт частичного перетока из вышележащих водоносных горизонтов на участках распространения древней дочетвертичной долины в центральной части площади, где она прорезает полностью протвинский водоносный горизонт, стешевский водоупор и частично захватывает венёвско-тарусский водоносный горизонт, и за счёт инфильтрации атмосферных осадков [Оценка запасов..., 2010].

**Таблица 1.** Основные нормируемые показатели химического состава венёвско-тарусского водоносного горизонта

№ п/п	Показатели	Единицы измерения	Норма	Скважина №163312
1	2	3	4	5
1.	Водородный показатель	РН	6-9	7,02 – 8,15
2.	Общая минерализация	мг/л	1000(1500)	399,5 - 401,6
3.	Жёсткость общая	мг-экв/л	7,0(10,0)	4,2 - 5,3
4.	Окисляемость перманганатная	мг/л	5,0	0,32 – 3,0
5.	Нефтепродукты, суммарно	*	0,1	0,023
6.	ПАВ	*	0,5	<0,015
7.	Фенол	*	0,001	<0,0005
8.	Алюминий (Al <sup>3+</sup> )	*	0,5	<0,04
9.	Бериллий(Be <sup>2+</sup> )	*	0,0002	<0,00005
10.	Бор (В суммарно)	*	0,5	<0,05
11.	Железо общее (Fe)	*	0,3	0,5 - <b>2,9</b>
12.	Кадмий (Cd, суммарно)	*	0,001	<0,001
13.	Марганец (Mn, суммарно)	*	0,1	<b>0,146</b>
14.	Медь (Cu, суммарно)	*	1,0	<0,003
15.	Молибден (Mo, суммарно)	*	0,25	<0,04
16.	Мышьяк (Ag, суммарно)	*	0,05	<0,01
17.	Никель (Ni, суммарно)	*	0,1	0,015
18.	Нитраты (NO <sub>3</sub> )	*	45,0	1,2 – 1,6
19.	Ртуть (Hg, суммарно)	*	0,0005	<0,0002
20.	Свинец (Pb, суммарно)	*	0,03	<0,02
21.	Селен (Se, суммарно)	*	0,01	<0,0001
22.	Стронций (Sr <sup>2+</sup> )	*	7,0	0,816
23.	Сульфаты (SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> )	*	500	4,8
24.	Фториды (F)		1,5	0,42
25.	Хлориды (Cl)		350	9,0 -11,4
26.	Хром (Cr <sup>6+</sup> )	*	0,05	<0,003
27.	Цианиды (CN~)		0,035	<0,01
28.	Цинк (Zn <sup>2+</sup> )	*	5,0	<0,004
29.	У-ГХНГ(линдан)	*	0,002	<0,001
30.	ДДТ (сумма изомеров)	*	0,002	<0,001
31.	*2,4-Д	*	0,03	<0,002

По условиям естественной защищённости венёвско-тарусский водоносный горизонт можно отнести к защищённым подземным водам, так как он относится к напорным межпластовым подземным водам, имеющим сплошную водоупорную кровлю из стешевских глин мощностью 26 м.

По всему исследуемому району, подземные воды венёвско-тарусского водоносного горизонта и смежных с ним четвертичного, протвинского и алексинского водоносных горизонтов, оценивались по результатам полных химических анализов, проведённых при поисково-разведочных работах для водоснабжения г. Малоярославца.

По ионному составу вода венёвско тарусского водоносного горизонта из скважины водозабора ООО «ДСК «ГРАС-Калуга» № 163312 относится к гидрокарбонатному магниевому-кальциевому типу. Минерализация составляет 0,4 г/л. Вода умеренно жёсткая, с общей жёсткостью от 4,2 до 5,3 мг-экв/л. Водородный показатель 7,0-8,15 рН. Отмечается значительное превышение нормы, которая составляет 0,3 мг/л, по содержанию общего железа – до 2,9 мг/л (табл. 1) [Оценка запасов..., 2010].

Приведённые в таблице показатели химического состава в основном соответствуют нормам питьевого качества. Исключение составляет повышенное содержание общего железа – до 2,9 мг/л и марганца – 0,146 мг/л при норме 0,3 и 0,1 мг/л соответственно [Питьевая вода..., 2002].

По органолептическим свойствам вода чистая, без вкуса и запаха. По микробиологическим показателям вода водоносного горизонта соответствует нормам. Уровень содержания общей  $\alpha$  и  $\beta$ - радиоактивности соответствует требованиям санитарных правил СП 2.6.1.758-99 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99)».

Для доведения воды до норм питьевого качества на водозаборе ООО «ДСК «ГРАС-Калуга» рекомендуется применение установки по очистке воды от повышенного содержания марганца и общего железа.

По ионному составу вода венёвско-тарусского водоносного горизонта в пределах исследуемого района относится к гидрокарбонатному магниевому-кальциевому и магниевому-натриево-кальциевому типу. Сухой остаток составляет 325-401 мг/л, концентрация водородных ионов 6,7-8,0 рН. Содержание в воде сульфатов 4,75-30,45 мг/л, хлоридов – 3,0-17,75 мг/л. Нитраты содержатся в небольшом количестве – до 1,6 мг/л. Общее железо в основном превышает норму, среднее его содержание составляет 2,2 мг/л. По степени жесткости вода умеренно жёсткая – 5,68 мг-экв/л и жёсткая – до 7,12 мг-экв/л [Оценка запасов..., 2010].

В целом в районе г. Малоярославца вода венёвско-тарусского водоносного горизонта соответствует нормам питьевого качества. Исключение составляет местами повышенное содержание общего железа [Питьевая вода..., 2002].

Вода четвертичного водоносного комплекса после проведенной оценки отнесена к гидрокарбонатному магниевому-кальциевому химическому типу. Сухой остаток составил 347 мг/л, концентрация водородных ионов 7,3 рН, содержание сульфатов 7 мг/л, хлоридов 4 мг/л, нитраты не обнаружены. Общая жёсткость составляет 6,1 мг-экв/л. Содержание общего железа превышает норму и составляет 3,13 мг/л.

Вода протвинского водоносного горизонта имеет гидрокарбонатный магниевому-кальциевый химический тип. Сухой остаток 375,5 мг/л, концентрация водородных ионов 7,2 рН, содержание сульфатов 13,17 мг/л, хлоридов 3,0 мг/л. Вода жёсткая, общая жёсткость составила 6,68 мг-экв/л, содержание общего железа 1,04 мг/л [Оценка запасов..., 2010].

Сульфатно-гидрокарбонатный магниевому-кальциевый химический тип имеет алексинский водоносный горизонт. При этом, сухой остаток 453 мг/л, концентрация водородных ионов 7,2 рН, содержание сульфатов 91,5 мг/л, хлоридов 8,0 мг/л. Вода жёсткая, общая жёсткость составляет 7,24 мг-экв/л. Содержание общего железа превысило норму и составило – 1,11 мг/л [Питьевая вода..., 2002].

После проведенной гидрогеохимической оценки подземных вод венёвско-тарусского водоносного горизонта, можно сделать вывод об условиях формирования химического состава и дать прогноз их качества.

Подземные воды венёвско-тарусского водоносного горизонта на водозаборе ООО «ДСК «ГРАС-Калуга» и в исследуемом районе в целом находятся в зоне пресных вод, так как минерализация водоносных горизонтов в зоне пресных вод до 1 г/л.

Подземные воды венёвско-тарусского водоносного горизонта вблизи палеодолины

находятся в зоне интенсивного водообмена. Глубина дренирующего воздействия реки Лужи составляет 150 м и захватывает упинский водоносный горизонт.

В верхней гидродинамической зоне с окислительной обстановкой ведущим фактором формирования гидрохимических типов подземных вод является литолого-минералогический состав пород. Водоносные венёвско-тарусский водоносный горизонт и перекрывающий пласты содержат преимущественно гидрокарбонатные кальциево-магниево-сульфатные воды, которые соответствуют составу слагающих пласты пород.

Ниже зоны интенсивного водообмена условия питания и разгрузки затруднены, и пресные воды сменяются солоноватыми, сульфатными и хлоридно-сульфатными, с минерализацией более 1 г/л, приуроченными к озёрско-хованскому горизонту верхнего девона. Подтягивание солоноватых вод нижележащих водоносных горизонтов в венёвско-тарусский горизонт не произойдёт из-за их глубокого залегания и наличия в разрезе водоупоров значительной мощности.

#### *Литература:*

Оценка запасов подземных вод на действующем водозаборе завода по производству пенобетона вблизи д. Маклино Малоярославецкого района Калужской области. – Калуга. – 2010. – 53 с.

Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.1.4.1074-01. Минздрав России. – 2002.

## **ПЕРСПЕКТИВА МЕЖДУНАРОДНОГО ГЕОЯДЕРНОГО АЛЬЯНСА НА БАЗЕ РОСАТОМА И НОРНИКЕЛЯ**

Комлева Е.В.

*Dortmund University of Technology, Germany, elena.komleva@tu-dortmund.de*

После закрытия проекта Yucca Mountain, фукусимской катастрофы и приостановки эксплуатации ряда АЭС Японии и других стран обострились споры по главному вопросу ядерных технологий – хранения выведенных из оборота гражданских и военных ядерных материалов. Также возможен возврат интереса к небольшим подземным АЭС или гибридам подземной АЭС и подземного хранилища. Напомним, что в Японии внешних воздействий с катастрофическими последствиями не выдержали не только реакторы, но и приреакторные хранилища (бассейны выдержки) отработавшего ядерного топлива. Заслуживает внимания мнение, что вскрытая проблема серьезной уязвимости хранимого топлива – главный урок Фукусимы.

Россия желает иметь у себя международные ядерные хранилища подземного типа для твердых высокоактивных материалов. Теперь – тем более, так как после Фукусимы ожидаемая зарубежная прибыль Росатома от строительства АЭС может устремиться к нулю, а от демонтажа АЭС с наработкой отходов - возрастет. Нацеленность на международные хранилища в России формировалась задолго до Фукусимы. Подготовлена законодательная база, в 2002 и 2005 годах в Москве под эгидой МАГАТЭ прошли международные конференции по этой теме. Планируют подобные хранилища на Семипалатинском полигоне и в Чернобыльской зоне. В Западной Европе идею такой кооперации развивает the Association for Regional and International Underground Storage

(ARIUS). Директива ЕС по обращению с ядерными отходами (июль 2011 г.), которая в контексте реакции на японские события обязала страны-участницы к 2015 г. разработать планы захоронения, ориентирует на подземную изоляцию и благосклонна к возможности экспорта отходов.

Наиболее продвинутыми российскими вариантами являются площадки вблизи Красноярска, Челябинска и Краснокаменска. Военно-промышленные объекты, к которым теперь “привязывают” хранилища, размещались давно и далеко не по геологическим и экономическим критериям. Безопасность же геологических (так их еще иногда называют) хранилищ детерминирована, прежде всего, качеством породных массивов, а также условиями их длительного существования. Трагедия Фукусимы, начало которой положил геологический процесс, разом обнулила смысл разумных затрат при строительстве, которые были призваны обеспечить безопасность станции. Не пришло время объективно оценить “космические” затраты на ликвидацию последствий этой трагедии. По ряду причин применять в новое время и для новой задачи прежний подход – ошибка. Поэтому главные аргументы относительно места и технологии хранилищ, наряду с политическими и экономическими, должны быть за международной геологией. После Фукусимы в МИФИ первоочередным считают при создании АЭС геоядерный симбиоз на международной основе (А.Б. Колдобский), а С.В. Кириенко сообщил (Госсовет по модернизации), что нужен прогноз и мониторинг условий их существования до “зеленой лужайки” (более ста лет). Будет справедливо, если аналогичный подход применят к более долговременным (тысячи лет) ядерным объектам хранения/захоронения. В таких делах без наук и практических знаний о Земле не обойтись.

Альтернативой-дополнением перечисленным площадкам, “спарринг-партнером” при дискуссиях, служит Печенгская геологическая структура и ее обрамление. Геологические условия Печенги (и Краснокаменска) сближают концепции хранилищ в гнейсах/гранитах (Швеция, Финляндия, Красноярск) и вулканитах (Yucca Mountain, Челябинск). При геологическом, экономическом и политическом приоритетах выбора Печенга оставляет возможность не с нуля развивать ядерную компоненту объекта. В пределах и вблизи Печенги действуют аналог ядерных подземных сооружений (рудник “Северный-Глубокий”), аналог Фукусимы относительно аварийного ядерного топлива (Губа Андреева). Уже существующий геоядерный кластер упростит и удешевит опережающие исследования (подземная лаборатория) и создание собственно хранилища. Поспособствует переориентации экономики региона. Он также в полной мере соответствует междисциплинарному и межотраслевому духу, некоторым конкретным позициям указа президента РФ (июль 2011 г.) о приоритетных направлениях развития науки, технологий и техники.

Одним из аргументов против Печенги формально может быть нынешняя добыча никеля. Этот аргумент (как и против Краснокаменска, Стрельцовское месторождение урана) произведен от рекомендации МАГАТЭ: избегать изоляции ядерных материалов вблизи полезных ископаемых. Однако совместный, внимательный и объективный анализ этой рекомендации, горно-геологических и экономических условий работы “Норильского никеля” показывает, что более чем семидесятилетняя история изучения и освоения месторождений Печенги генерирует не осложняющий, а благоприятствующий фактор. Учитывая и перспективу на 50-100 лет. Это время отложенного ядерного хранения на поверхности. Реальный опыт США, Канады, Швеции, Финляндии и других стран: через 30-40 лет необходимых научно-технических и производственных работ подземных хранилищ нет. При таких запасах времени до ядерного подземелья рассматриваемые месторождения будут гарантированно полностью отработаны. Хотя и сейчас доступны участки требуемых размеров и качества заведомо вне проявлений никеля. Именно Печенга максимально обеспечит выполнение этой рекомендации: известные

месторождения исчезнут, а новые практически невероятны при высочайшей геологической изученности территории уже сейчас.

У “Норильского никеля” есть шанс, рационально осваивая недра, с пользой продать горно-геологическую документацию и реальную инфраструктуру (в противовес бездарной потере Кольской сверхглубокой скважины), постепенно лишаясь руды. Или иначе соучаствовать с Rosatom&Co в новом освоении подземного пространства Печенгской/Стрельцовской структуры. При необходимости “Норильский никель” и на равноудаленном от западных и восточных поставщиков Таймыре найдет пригодные массив и/или готовые выработки для хранилища, дополнительно изолированные покровом многолетнемерзлых пород. Или на Северо-Востоке России.

Не получилось порознь у СССР и Японии (отчасти, и у США) обойтись без национальных ядерных катастроф. Велик риск террористического инициирования (средиземноморское “цунами”) таких катастроф для ряда стран Западной Европы, учитывая их воинственную политику в южных, богатых углеводородами регионах. Подтверждение реальности этого и новых, изнутри, вызовов Европе – террористические акты 2011г. в Норвегии и менталитет норвежского террориста, вовсе не исключающего ядерные объекты из числа потенциальных целей для подобных ему идейных борцов. Объединение усилий и повышение безопасности имеют наибольшие предпосылки при создании международных подземных ядерных хранилищ в подходящих породах, на стыке стран или в иначе труднодоступной для несанкционированных посещений местности (Печенга, Норильск/Билибино, Краснокаменск). Присоединиться к созданию таких хранилищ было бы, видимо, полезно США и Канаде, Германии, Финляндии, Швеции (и как владельцам технологий подземной изоляции), а также Японии, странам Восточной Европы, Армении и Казахстану. При “перезагрузке” на них финансирования от Yussa Mountain, Новой Земли и других отвергнутых проектов.

Независимые оценки показывают отсутствие стабильной и позитивной тенденции относительно развития нефтегазового бизнеса на шельфе Арктики. Как и реалии провалов в 2011г. попыток России завершить многолетнюю подготовку контрактов на поставку газа в Китай, Роснефти найти партнеров для работы в Арктике и Газпрома наконец-то обнародовать план инвестиций в Штокман. А также (на примере проектов “Сахалин-1,2”) приводят к выводу, что надежды на привлекательность освоения шельфа и для сухопутной экономики сопряженного региона не всегда сбываются. В отчетном докладе А. Миллера за 2010 г. Штокман упомянут не как объект реального развития, а лишь как козырь для спокойствия акционеров в части стратегической обеспеченности Газпрома запасами на далекое будущее. Кроме того, Росстат часто (последний пример – данные за первое полугодие 2011 г.) фиксирует хроническое неблагополучие (прирост производства, инвестиции в развитие, износ основных фондов) в базовых отраслях Мурмана (строительство, твердые полезные ископаемые, энергетика, рыба). Эти оценки не противоречат показателю “от народа”: жителей Мурманской области стало меньше.

Кооперация Росатома и “Норильского никеля” может компенсировать арктические углеводородные и другие затруднения, способствовать формированию самостоятельной высокотехнологичной отрасли и международного технопарка на Севере России, составной усиливающей части региональных и общероссийских программ создания технологической платформы “Инфраструктура Арктики”.



# АТМОСФЕРНЫЕ ВЫПАДЕНИЯ $\text{HCO}_3^-$ В МЕЖДУРЕЧЬЕ РР. ПЕЧОРА И СЕВЕРНАЯ ДВИНА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РЕЧНОЙ СТОК

Копотева Т.Н., Федорова В.А.

*КФУ, г. Казань, fva\_14@mail.ru*

Процессы, происходящие в атмосфере, как известно, оказывают существенное влияние на химический состав речных вод и сток растворенных веществ. Понимание механизма атмогеохимических преобразований позволяет выявить факторы, определяющие эколого-геохимическое состояние поверхностных вод.

Целью данной работы является оценка вклада атмосферных выпадений гидрокарбонат-иона в процесс формирования речного стока данного компонента на севере Русской равнины за период 1962-2007 гг. В качестве исходных материалов принимались результаты многолетних наблюдений за химическим составом атмосферных осадков и поверхностных вод суши, полученные на 3 метеорологических станциях (МС) (Сура, Мудьюг, Ухта) и 9 постах гидрологической сети, расположенных в междуречье рр. Северная Двина и Печора.

Годовой квазицикл поверхностных вод традиционно подразделялся на зимнюю межень, весеннее половодье и летне-осенний период. Сток гидрокарбонатов по ним рассчитывался как средневзвешенный по водному стоку, что позволяет учесть изменения водности.

Анализ поступлений гидрокарбонат-иона с осадками также проводился по указанным гидрологическим сезонам. Модуль выпадений осадков определялся для каждого месяца как произведение их количества по каждой МС на концентрацию ионов:

$$M = \frac{Si \cdot Ci}{10^3},$$

где  $M$  – модуль выпадений, т/км<sup>2</sup>;  $Si$  – количество осадков по каждому посту, мм;  $Ci$  – концентрация ионов, мг/л.

Наибольшее количество выпадений гидрокарбонатов наблюдается на МС Ухта, где годовые показатели в 7 и 30 раз превышают аналогичные значения, отмечающиеся на МС Мудьюг и Сура соответственно. Данный факт обусловлен высоким содержанием  $\text{HCO}_3^-$  в осадках на МС Ухта (11,8-37,8 мг/л) по сравнению с 2 другими метеостанциями, где концентрация данного аниона составляет 0,25-7,0 мг/л.

Принимая во внимание тот факт, что содержание  $\text{HCO}_3^-$  в осадках является индикатором уровня  $\text{CO}_2$ , указанные особенности пространственного распределения концентрации и выпадений гидрокарбонатов можно объяснить отсутствием развитой промышленности вблизи МС Сура. Основными источниками загрязнения воздушного бассейна в непосредственной близости от МС Ухта являются предприятия угледобывающей, газовой, нефтедобывающей, теплоэнергетической и других отраслей промышленности, располагающиеся в гг. Ухта и Сосногорск.

Анализ внутригодового распределения выпадений  $\text{HCO}_3^-$  показал, что на всех исследованных метеостанциях наибольшее количество гидрокарбонатов выпадает в течение летне-осеннего сезона, т.к. именно в этот период повсеместно наблюдаются максимальные на протяжении всего года значения концентрации указанного аниона.

В работе был определен вклад выпадений гидрокарбонат-иона с атмосферными

осадками в формирование речного стока данного ингредиента (табл. 1).

В период зимней межени лидирующие позиции по показателям стока  $\text{HCO}_3^-$  занимают рр. Сояна, Мудьюга и р.Ижма (свх. Извайльский), воды которых за указанный сезон переносят 14,78-18,63 т/км<sup>2</sup> гидрокарбонат-иона. Данный факт объясняется тем, что эти реки дренируют легко растворимые породы (известняки, доломиты и др.). Наименьшее значение стока  $\text{HCO}_3^-$  отмечается на р. Седью, что обусловлено сложением водосбора данной реки преимущественно сульфатными породами (гипсами, ангидритами и др.).

Следует отметить, что существенный вклад атмосферных осадков (20,1-66 %) в процесс формирования зимнего стока гидрокарбонат-иона фиксируется на постах, расположенных в бассейне р. Ижма. На реках же, расположенных в бассейне р. Пинега, атмосферные выпадения обуславливают лишь 0,7-0,8 % стока гидрокарбонат-ионов.

В период весеннего половодья на всех гидропостах показатели стока гидрокарбонат-иона в 1,3-2,5 раза меньше по сравнению с зимним периодом, что объясняется активным участием в питании рек талых и дождевых вод, которые, как известно, характеризуются относительно невысокой минерализацией по сравнению с подземными водами, питающими водотоки во время зимней межени.

Доля гидрокарбонат-иона атмосферного происхождения в речном стоке в период весеннего половодья по сравнению с зимней меженью снижается в 2,4-2,9 раза. Так, в бассейне р. Ижма данный показатель изменяется от 8,4 до 22,7 %. Исключение составляет р. Пинега, где вклад атмосферных осадков на протяжении весеннего половодья в 1,5-2 раза превышает показатели зимней межени.

**Таблица 1.** Среднемноголетние значения речного стока гидрокарбонат-ионов (т/км<sup>2</sup>) и вклад атмосферных осадков в его формирование

№ п/п	Гидролого-гидрохимический пост	Зимняя межень		Весенне половодье		Летне-осенний период	
		Сток $\text{HCO}_3^-$ , т/км <sup>2</sup>	Вклад осадков, %	Сток $\text{HCO}_3^-$ , т/км <sup>2</sup>	Вклад осадков, %	Сток $\text{HCO}_3^-$ , т/км <sup>2</sup>	Вклад осадков, %
1	р. Пинега – д.Согры	8,44	0,7	4,99	1,4	11,02	2,7
2	р. Пинега – с.Кулогоры	7,71	0,8	5,80	1,2	10,44	2,9
3	р. Мудьюга – д.Патракеевская	14,78	3,3	6,41	1,4	15,00	8,8
4	р. Золотица – д.Верхняя Золотица	7,56	6,6	3,06	3,0	8,42	15,8
5	р. Сояна – д.Сояна	15,16	3,2	8,76	1,0	17,08	7,7
6	р. Ижма – свх. Извайльский	18,63	20,1	11,82	8,4	24,56	35,8
7	р. Ижма – д.Картайоль	7,70	48,6	4,42	22,7	10,71	82,2
8	р. Седью – пос.Седью	5,67	66,0	4,98	20,1	11,19	78,7
9	р.Ухта – г. Ухта	10,54	35,5	6,83	14,6	17,50	50,3

С наступлением летне-осеннего периода на всех реках происходит увеличение стока гидрокарбонатов до значений зимней межени или выше. В начале этого сезона в

период паводков активное участие в питании рек принимают атмосферные осадки, концентрация гидрокарбонат-иона в которых повышается к теплому сезону. Именно в летне-осенний период отмечается наиболее высокий вклад атмосферных осадков в процессы формирования речного стока гидрокарбонатов. Данный показатель в 1,2-6,0 раза превышает аналогичные значения других гидрологических сезонов.

Максимальный вклад атмосферных осадков в процесс формирования речного стока  $\text{HCO}_3^-$  на протяжении летне-осеннего периода составляет 78,7-82,2 % и отмечается на р. Ижме (д. Картайоль) и р. Седью (пос. Седью).

Таким образом, доля атмосферных осадков, принимающих участие в формировании стока гидрокарбонатов, в различные гидрологические сезоны отличается. Так, максимальные значения приходятся на летне-осенний период, а минимальные преимущественно - на весеннее половодье.

В данной работе атмосферные осадки рассматриваются как один из факторов формирования ионного стока рек. Значение этого фактора изменяется в пространстве и во времени. Количество и мощность промышленных объектов – источников выбросов  $\text{CO}_2$  определяют концентрацию  $\text{HCO}_3^-$  в осадках, с ростом которой увеличиваются выпадения иона на территорию водосбора и их доля в формировании речного стока гидрокарбонат-иона.

## **ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ВЕНЁВСКО-ТАРУССКОГО ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТА МЕДЫНСКОГО РАЙОНА КАЛУЖСКОЙ ОБЛАСТИ**

Корнев Е. Б.

Научный руководитель – доцент Строгонова Л.Н.

*ВГУ, Воронеж, ebkornev@mail.ru*

Представленная статья посвящена гидрогеохимии венёвско-тарусского водоносного горизонта, находящегося в Медынском районе Калужской области. Вместе с этим дана характеристика смежных водоносных горизонтов, которые оказывают влияние на венёвско-тарусский водоносный горизонт. За основу для написания данной работы взяты результаты исследования воды из скважины № 1, пробуренной вблизи д. Дошино Медынского района Калужской области для водоснабжения молочно-товарной фермы.

Формирование химического состава венёвско-тарусского водоносного горизонта происходит под влиянием естественных условий водообмена.

Питание осуществляется за счёт атмосферных осадков, а также по долине р. Шани, где венёвско-тарусский горизонт выходит под аллювиальные пески. Разгрузка подземных вод происходит также в долине р. Шани [Отчёт о разведке ..., 2008].

Качество воды венёвско-тарусского водоносного горизонта характеризовалось по анализам, которые были выполнены при проведении разведки подземных вод для водоснабжения. Они включали полный химический анализ, анализ на микрокомпоненты, и на радиологические и санитарно-микробиологические исследования.

Качество воды смежных с венёвско-тарусским водоносным горизонтом

протвинского, алексинского и бобриковско-тульского водоносных горизонтов характеризовалось по результатам полных химических анализов, выполненных при проведении поисков и разведки подземных вод для водоснабжения г. Медыни и анализу из эксплуатационной скважины.

По ионному составу вода венёвско-тарусского водоносного горизонта из скважины № 1 относится к гидрокарбонатному магниевому-кальциевому типу, с минерализацией 570,7 мг/л. Вода жёсткая, общая жёсткость до 7,0 мг-экв/л, с повышенным содержанием общего железа – 0,4 мг/л (табл. 1) [Отчёт о разведке ..., 2008].

Как видно из таблицы, приведённые показатели химического состава соответствуют нормам питьевого качества, кроме повышенного содержания общего железа – 0,4 мг/л при норме 0,3 мг/л.

По органолептическим свойствам вода чистая, прозрачная.

По микробиологическим показателям вода венёвско-тарусского водоносного горизонта соответствует нормам.

Уровень содержания общей  $\alpha$  и  $\beta$ - радиоактивности соответствует требованиям санитарных правил СП 2.6.1.758-99 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99)».

Таким образом, для доведения воды в скважине № 1 до норм питьевого качества требуется обезжелезивание воды [Питьевая вода..., 2002].

По ионному составу вода венёвско-тарусского водоносного горизонта из скважин, пробуренных при проведении поисков и разведки подземных вод для водоснабжения г. Медыни и анализам из эксплуатационных скважин, так же относится к гидрокарбонатному магниевому-кальциевому типу. Сухой остаток составляет 350-385 мг/л, концентрация водородных ионов 7,0-8,16 рН. Содержание сульфатов – 1,86-50,75 мг/л, хлоридов – 4,0-20,0 мг/л, нитраты не обнаружены. Общее железо по всем анализам превышает норму. Его содержание составляет 0,5-3,3 мг/л. Общая жёсткость воды изменяется в небольших пределах, от 6,4 до 7,0 мг-экв/л. По этим анализам вода венёвско-тарусского водоносного горизонта в основном соответствует нормам питьевого качества. Исключение составляет повышенное содержание общего железа [Отчёт о разведке..., 2008].

Вода протвинского водоносного горизонта относится к гидрокарбонатному магниевому-кальциевому типу с минерализацией 358 мг/л. Концентрация водородных ионов 6,7 рН, содержание сульфатов 15,3 мг/л, хлоридов 7,0 мг/л, нитраты не обнаружены. Общее железо составляет 2,1 мг/л, общая жёсткость – 6,65 мг-экв/л.

Приведенные показатели качества соответствуют питьевым нормам, за исключением повышенного содержания общего железа [Питьевая вода..., 2002].

Вода алексинского горизонта относится к гидрокарбонатному магниевому-кальциевому и натриево-магниевому-кальциевому типу с минерализацией 363-376 мг/л. Концентрация водородных ионов 7,35-7,65 рН, содержание сульфатов 16,0-30,2 мг/л, хлоридов 5,0-10,0 мг/л, нитраты не обнаружены. Общее железо составляет 2 мг/л, общая жёсткость – 3,48-6,05 мг-экв/л.

Приведенные показатели качества соответствуют питьевым нормам, за исключением повышенного содержания общего железа [Питьевая вода..., 2002].

Вода бобриковско-тульского водоносного комплекса по ионному составу относится к сульфатно-гидрокарбонатному натриево-магниевому-кальциевому типу. Сухой остаток составляет 418-542 мг/л, концентрация водородных ионов 7,4-7,9 рН, содержание сульфатов – 98,6-188,5 мг/л, хлоридов – 19,5-31,5 мг/л. Нитраты не обнаружены. Общее железо почти по всем анализам соответствует норме, изменяется от 0 до 0,1-0,5 мг/л. Вода жёсткая, общая жёсткость изменяется от 6,35 до 7,95 мг-экв/л [Отчёт о разведке ..., 2008].

По имеющимся анализам вода бобриковско-тульского водоносного комплекса в основном соответствует нормам питьевого качества. Исключение составляет местами

повышенное содержание общего железа и общей жёсткости [Питьевая вода..., 2002].

Таким образом, по гидрохимическим условиям исследуемый участок в целом на глубину представленного разреза – бобриковско-тульского отложения, находится в зоне пресных вод. Ионный состав пресных вод меняется с глубиной. В протвинском, венёвско-тарусском и алексинском водоносных горизонтах он гидрокарбонатный. В бобриковско-тульском водоносном комплексе изменяется до сульфатно-гидрокарбонатного типа. Минерализация изученных водоносных горизонтов в зоне пресных вод до 1 г/л.

**Таблица 1.** Основные нормируемые показатели химического состава венёвско-тарусского водоносного горизонта.

№ п/п	Показатели	Единицы измерения	Норма	скважина № 1
1	2	3	4	5
1.	Водородный показатель	РН	6-9	7,07-7,51
2.	Общая минерализация	мг/л	1000(1500)	570,7
3.	Жёсткость общая	мг-экв/л	7,0(10,0)	6,5-7,0
4.	Окисляемость перманганатная	мг/л	5,0	0,9-1,2
5.	Нефтепродукты, суммарно	*	0,1	0,09
6.	Алюминий ( $Al^{+3}$ )	*	0,5	<0,02
7.	Бериллий( $Be^{2+}$ )	*	0,0002	<0,0001
8.	Бор (В суммарно)	*	0,5	0,19
9.	Железо общее (Fe)	*	0,3(1,0)	<b>0,4</b>
10.	Кадмий (Cd, суммарно)	*	0,001	<0,0001
11.	Марганец (Mn, суммарно)	*	0,1	0,08
12.	Медь (Cu, суммарно)	*	1,0	<0,02
13.	Молибден (Mo, суммарно)	*	0,25	<0,025
14.	Мышьяк (As, суммарно)	*	0,05	<0,01
15.	Никель (Ni, суммарно)	*	0,1	<0,001
16.	Нитраты ( $NO_3$ )	*	45,0	1,7
17.	Ртуть (Hg, суммарно)	*	0,0005	<0,0001
18.	Свинец (Pb, суммарно)	*	0,03	<0,001
19.	Селен (Se, суммарно)	*	0,01	-
20.	Стронций ( $Sr^{2+}$ )	*	7,0	<0,1
21.	Сульфаты ( $SO_4^{2+}$ )	*	500	6,0-10,8
22.	Фториды (F)		1,5	0,58
24.	Хлориды (Cl)		350	4,5-8,0
25.	Хром ( $Cr^{6+}$ )	*	0,05	<0,01
26.	Цианиды (CN~)		0,035	-
27.	Цинк ( $Zn^{2+}$ )	*	5,0	0,01
28.	У-ГХНГ(линдан)	*	0,002	<0,0001
29.	ДДТ (сумма изомеров)	*	0,002	<0,0001

Прогноз качества воды венёвско-тарусского водоносного горизонта в процессе эксплуатации можно сделать по следующим условиям:

- на период изучения, качество подземных вод соответствует нормам питьевого водоснабжения, за исключением повышенного содержания общего железа;
- залегающие выше и ниже горизонта подземные воды являются кондиционными и не могут привести к ухудшению качества воды водозабора;
- сохранение качества подземных вод водозабора подтверждается опытом эксплуатации близлежащих к участку эксплуатационных скважин.

### *Литература:*

Отчёт о разведке пресных подземных вод для водоснабжения молочно-товарной фермы вблизи д. Дошино Медынского района Калужской области. – Калуга. – 2008. – 48 с.

Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.1.4.1074-01. Минздрав России. – 2002.

## **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ТОРФЯНЫХ ЗАЛЕЖАХ БОЛЬШОГО ВАСЮГАНСКОГО БОЛОТА**

Ляпина Е.Е.

*ИМКЭС СО РАН, Томск, EELDV@mail.ru*

Исследовать содержание ртути в природных объектах важно не только из-за ее вездесущности, повышенной способности к перераспределению в различных средах и биоаккумуляции, но и широкого спектра негативного влияния не только на биологические компоненты, но и на человека, как в настоящее время, так в будущем.

Исследование распределения ртути производилось в торфяных профилях как нативных, так и антропогенно-нарушенных участках Большого Васюганского Болота (табл. 1).

Все исследованные глубинные профили содержания ртути в торфяных залежах имеют похожий вид, максимальные значения наблюдаются в верхней части профиля с последующим снижением, что свидетельствует об осаждении ртути из атмосферы (рис. 1) [Данилова и др., 2010, Ляпина и др. 2007]. Концентрации ртути в придонных слоях соответствуют содержанию ртути в подстилающих породах.

Среднее содержание ртути в торфах нативных болотных экосистем значительно варьирует от 12 до 305 нг/г. Торфяники представляют собой совмещенный геохимический барьер – механический, кислородный, биогенный и сорбционный, на котором накапливаются многие химические элементы, в том числе и ртуть (рис. 1) [Кот и др., 2010].

Пункты исследования на Бакчарском болоте расположены на геохимически сопряженном ландшафтном профиле [Васюганское болото, 2000], что позволяет провести оценку распределения ртути не только по глубине, но и по площади.

Наивысшие точки профиля БНР и БОТ (рис. 2) характеризуются минимальными значениями ртути 75 и 99 соответственно, максимальными – заболоченный лес – 277 нг/г.

В торфяной залежи БНР отмечаются наименьшие значения ртути не только в среднем в торфяной залежи, но и в верхней метровой, где наиболее активно происходят процессы переноса и водообмена между горизонтами. Незначительное повышение концентрации ртути наблюдается на БВР, которая находится ниже, и возможно сюда происходит частичный вынос ртути. Более высокие концентрации наблюдаются в торфах БОТ, в сторону которого идет основной вынос ртути из БНР. Максимум в содержании ртути в торфяной залежи отмечаются в ЗБЛ (мощность торфа 20 см), где происходит концентрирование принесенной ртути.

Т.М. «Самара» относится к нативным болотным экосистемам. Торф т.м. «Самара» отличается высокой степенью разложения (25-35 %), что оказывает существенное влияние на его способность накапливать ртуть. Это объясняет повышенные по сравнению с БНР и БОТ средние концентрации ртути, в 1,3 и 1,4 раза соответственно. Наименьшее среднее содержание ртути выявлено в торфяной залежи ВНР (36 нг/г) т.м. «Васюганское».

**Таблица 1.** Изменение концентраций ртути в пробах торфа с глубиной.

Торфяное месторождение	Концентрация ртути в пробах торфов, нг/г									
	Среднее значение в залежи	max	min	Среднее по глубине, см						
				0-50	50-100	100-150	150-200	200-250	250-300	300-350
Относительно незагрязненные болотные системы										
т.м. Бакчарское: ЗЛ	209	277	129	209	-	-	-	-	-	-
ВР	128	192	67	145	90	-	-	-	-	-
НР	54	75	19	63	40	38	54	27	22	-
ОТ	59	99	19	86	52	56	24	19	33	-
т.м. Самара	76	184	12	116	68	44	45	44	29	-
т.м. Таган, Т	85	305	24	159	69	61	58	58	65	44
т.м. Васюганское, НР	36	57	12	44	23	-	-	-	-	-
т.м. Салымо-Юганское, СЮГМК	132	185	106	92	150	130	126	141	143	-
Антропогенно-нарушенные болотные системы										
т.м. Васюганское, НРмел	47	90	10	65	22	21	27	-	-	-
т.м. Таган, Тв	91	153	17	101	76	-	-	-	-	-
т.м. Сухое-Вавиловское	24	76	11	31	15	15	19	25	18	-
т.м. Озерное	117	255	28	144	64	121	117	91	76	84

Примечание: «-» – отсутствие измерений

Эвтрофное болото «Таган», его естественный участок, находится в непосредственной близости от г. Томска (13 км), поэтому наличие повышенного содержания ртути (305 нг/г) в торфах верхней части профиля связано, прежде всего, с антропогенным влиянием города. Антропогенно-нарушенный участок т.м. Таган в средних своих концентрациях значительно уступает естественному участку. Но скорее, всего это связано с тем, что он был осушен и верхняя часть торфа была выбрана, т.е. то, что теперь является верхняя часть торфяной колонки на самом деле гораздо старше, таковой на естественном участке.

В торфах т.м., испытывающих в той или иной степени антропогенную нагрузку, среднее содержание ртути по сравнению с торфами нативных болотных экосистем и варьируют в пределах от 24 до 85 нг/г (рис. 3).

Средние концентрации ртути в торфяных залежах т.м. «Сухое-Вавиловское» (24 нг/г) и «Васюганское» (47 нг/г) не только не превышают, но и в 2,5 и 1,3 раза ниже, чем в торфе БНВ нативного т.м. «Бакчарское». Здесь так же отмечается преобладание окислительных процессов в верхней части торфяной залежи для т.м. «Сухое-Вавиловское» и «Васюганское». Этим, а так же увеличившимся в индустриальный период потоком ртути из атмосферы и объясняются более высокие по сравнению с нижней частью профиля ее концентрации.

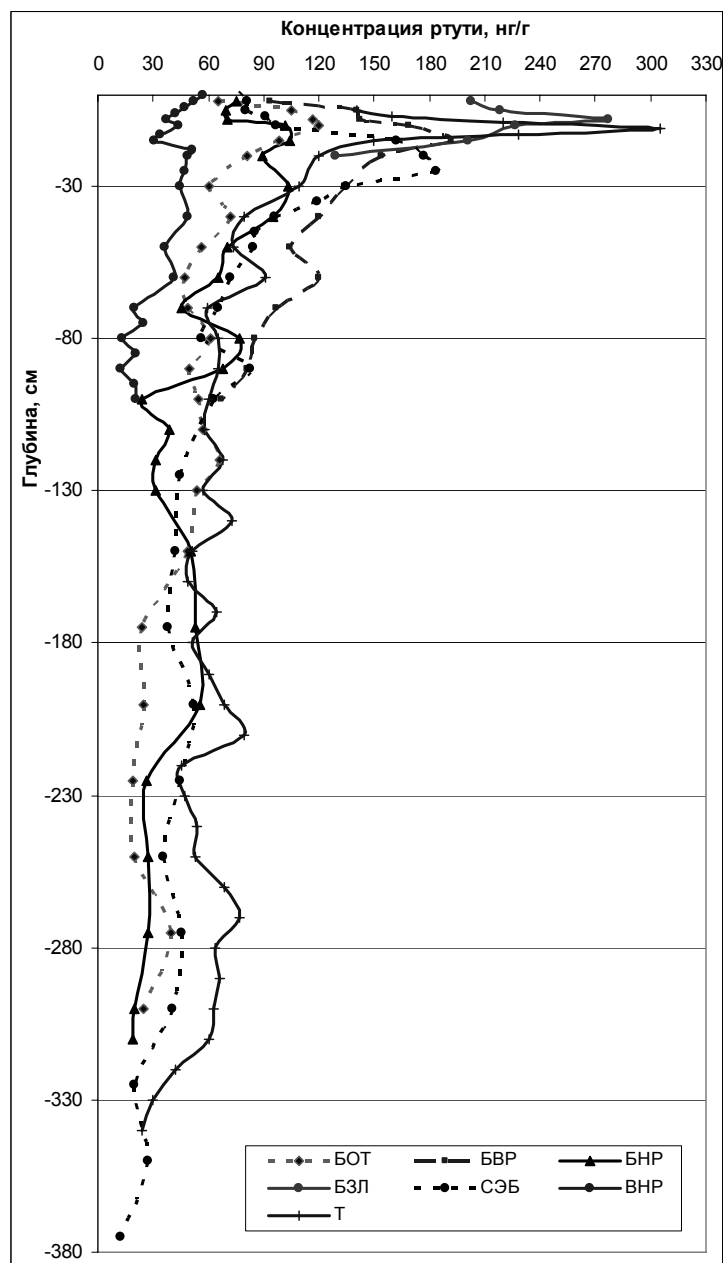


Рис. 1. Содержание ртути в торфах нативных болотных систем.

Рассматривая более подробно верхнюю часть профилей можно отметить резкое увеличение содержания Hg в верхних 35 см залежей (рис. 2). Такой вид графиков изменения концентрации ртути с глубиной говорит об антропогенном ее поступлении в торф в последние десятилетия, что подтверждается и другими исследователями.

Среднее содержание ртути в торфяных залежах Озерное и Салымо-Юганское примерно в 2 раза выше по сравнению залежами не испытывающими влияние разработок месторождений нефти и газа [Замятина, 1975].

Согласно [Аладимиров и др., 1991, Головацкий и др., 2003, Дорожукова, 2000] в углеводородных газах и нефти содержатся значительные концентрации ртути, и, следовательно, месторождения нефти и газа ХМАО влияют на фоновые концентрации ртути. В торфяной залежи т.м. Озерное среднее содержание ртути соответствует таковому в торфяной залежи ХМАО, однако разброс полученных концентраций значительно больше и составляет от 28 до 255 нг/г.



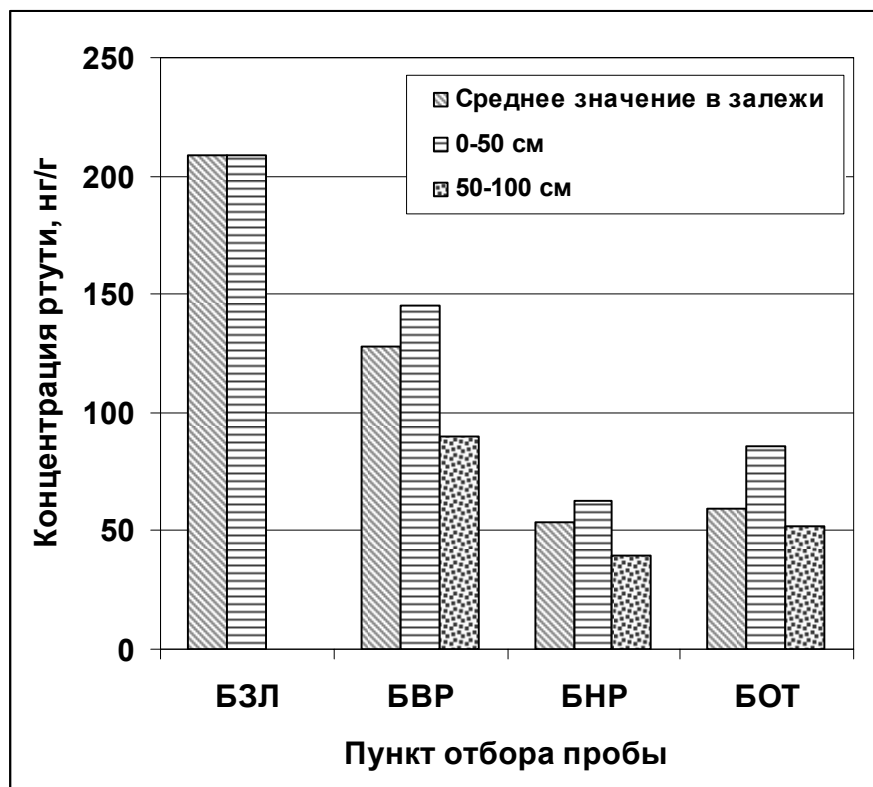


Рис. 2. Средние концентрации ртути в верхней части торфяных разрезов (1 м) ландшафтного профиля Бакчарского олиготрофного болота.

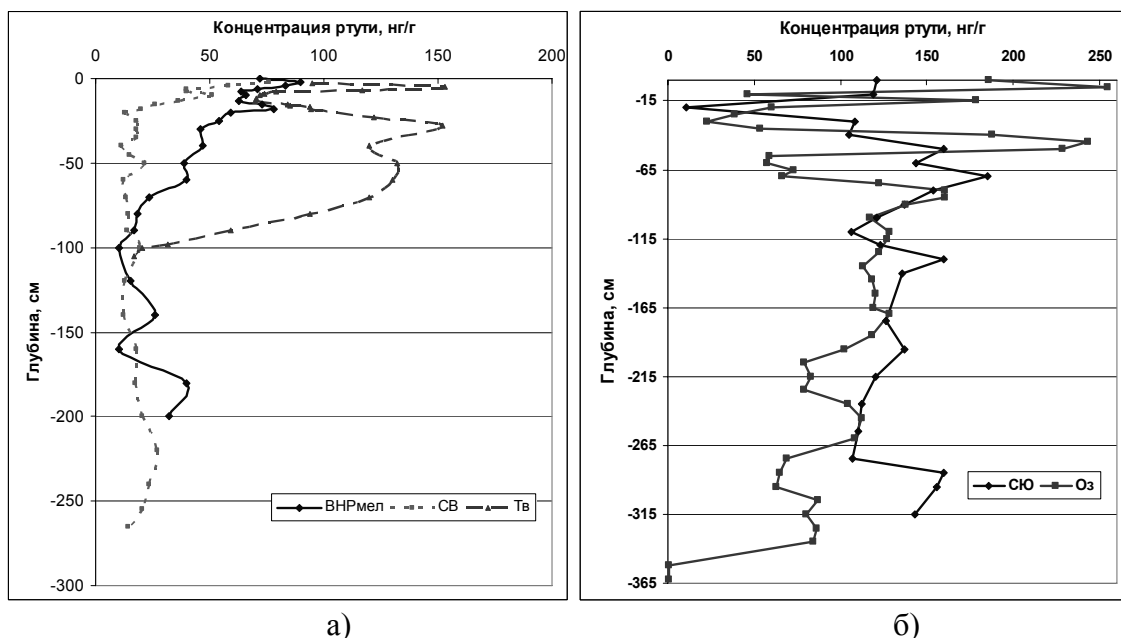


Рис. 3. Содержание ртути (нг/г) в торфах: а) антропогенно-нарушенных болотных систем, б) в зоне влияние газо-, нефтедобычи.

Более детальный анализ верхнего слоя т.м. Озерное позволил выявить наличие трех пиков содержания ртути в торфе (рис. 3). Важнейшей особенностью распределения ртути в верхнем горизонте изученных торфяных месторождений является высокая

вариабельность, минимальные и максимальные уровни ртути в торфяном покрове исследуемых территорий различаются в 10 раз.

Данные радиоуглеродного анализа (анализ проводился Институтом геохимии окружающей среды Национальной Академии Наук Украины, г. Киев) позволяют определить возраст верхней части профиля концентрации ртути т.м. «Озерное», составляющий  $305 \pm 70$  лет на глубине 60 см. Образцы были отобраны в 2003 году, следовательно, на глубине 60 см мы имеем примерно 1700 г. – начало индустриализации, интенсивного развития промышленности, использования угля в качестве основного вида топлива на предприятиях и в быту, а значит и более интенсивного потока ртути в атмосферу, приходится как раз на это время. Значит, на глубине 20 см, следуя методу интерполяции, отмечается начало XX века. Этим можно объяснить выявленный первый максимум концентрации ртути (45 см, 243 нг/г). Отбор образцов торфа был произведен в 2003 году, методом интерполяции подсчитали, что глубина 20 см соответствует началу 20-го века. А значит второй (15 см, 179 нг/г) и третий (5 см, 255 нг/г) пик соответствуют 1925 и 1975 гг.

Максимум ртути 1925 года может быть следствием гражданской войны 1918-1920 гг., т.к. время жизни ртути в атмосфере около 3-х лет. Так же следует учитывать и процессы болотообразования, связанные с обсыханием и обводнением, что также вносит свой вклад в процессы перераспределения ртути в залежи. Максимум 1975 года, скорее всего, связан с началом добычи нефти и газа в Сибири (1970 г.).

Наличие повышенных (но не превышающих ПДК) концентраций Hg в болотных массивах Западной Сибири говорит о глобальном атмосферном переносе ртути. Профили содержания Hg сходные с полученными нами данными, обнаружены как в торфяных залежах в Патагонии, так и во льдах в Антарктиде, а также в других регионах мира [Biester H., 2000; Coggins A.M., 2006; Martlnez-Cortizas A., 1999]. Пиковые значения концентрации ртути, возможно, использовать для датирования отложений торфа.

#### *Литература:*

- Васюганское болото: природные условия, структура и функционирование. – Томск. – 2000. – 136 с.
- Головацкий Ю.А., Головацкая Е.А. Содержание ртути в эвтрофных болотах Томской области. Материалы второй научной школы “Болота и биосфера”. – Томск. – 2003. – С. 110-116.
- Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Ермаков В.В. Ртуть в плодовых телах макромицетов // Материала международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». – М.: ГЕОХИ РАН. – 2010. – С. 271-275.
- Дорожукова С.Л., Янин Е.П., Волох А.А. Природные уровни ртути в некоторых типах почв нефтегазоносных районов Тюменской области // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. Вып. 1. – Тюмень: Изд-во ИПОС СО РАН. – 2000. – С. 157-161.
- Замятина Б.Б., Агрохимические методы исследования почв. – М. – 1975. – С. 94-95.
- Владимиров А.М., Ляхин Ю.И., Матвеев Л.Т. и др. Охрана окружающей среды. Учебник для вузов. – Л.: Гидрометеиздат. – 1991. – 425 с.
- Инишева Л.И., Бернатонис В.К., Цыбукова Т.Н. Содержание микроэлементов в торфе Западно-Сибирского региона. / Торфяная промышленность. – № 1. – 1991. – С. 19-25.
- Кот Ф.С., Матюшкина Л.А., Баканов К.Г. и др. Ртуть в городской среде промышленных центров Дальнего Востока // Материала международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». – М.: ГЕОХИ РАН, 2010. – С. 124-128.
- Ляпина Е.Е., Головацкая Е.А., Прейс Ю.И. Содержание ртути в торфоболотных экосистемах Западной Сибири // Актуальные проблемы экологии и природопользования Сибири в глобальном контексте: Сборник статей в двух частях. Ч.2 / под ред. Кирпотина С.Н. – Томск: Издательство Томского политехнического университета. – 2007. – С. 203-210.
- Biester H., Kilian R., Hertel C., Schöler H.F. Elevated Mercury Concentrations in Southern Patagonian Peat Bogs – An Anthropogenic Signal // II-th Annual International Conference on Heavy Metals in the Environment (J. Nriagu, Editor), Contribution #1029. Universiti of Michigan, School of Public Health, Ann Arbor, MI, 2000 (CD-ROM).
- Coggins A.M., Jennings S.G., Ebinghaus R. Accumulation rates of the heavy metals lead, mercury and cadmium in ombrotrophic peatlands in the west of Ireland // Atmospheric Environment, №40, 2006, p. 260-278.

## **РАСТВОРЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД В ВОДАХ ТЕРМОКАРСТОВЫХ ОЗЕР ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

Манасыпов Р.М.

*ТГУ, Томск, rtmmanassypov@gmail.com*

Западно-Сибирская равнина изобилует озерами. Преобладающее большинство озер Западно-Сибирской равнины являются внутриболотными. В северной ее части на долю внутриболотных водоемов приходится около 85 % озер этой территории [Иванов, Новиков, 1976].

В настоящее время на севере Западной Сибири происходят процессы деградации многолетней мерзлоты и увеличения количества термокарстовых озер [Кирпотин и др., 2008]. Химический состав, которых до настоящего времени остается малоизученным.

Органического углерод является наиболее надежным показателем содержания органических веществ в природных водах, на него приходится в среднем около 50 % массы органических веществ [Руководство...,1977]. В процессе формирования состава воды, большую роль играет почвенный покров. Если вода фильтруется через бедные солями торфянисто-тундровые или болотные почвы, то она обогащается большим количеством органических веществ и лишь в очень малой мере ионами [Алекин, 1953].

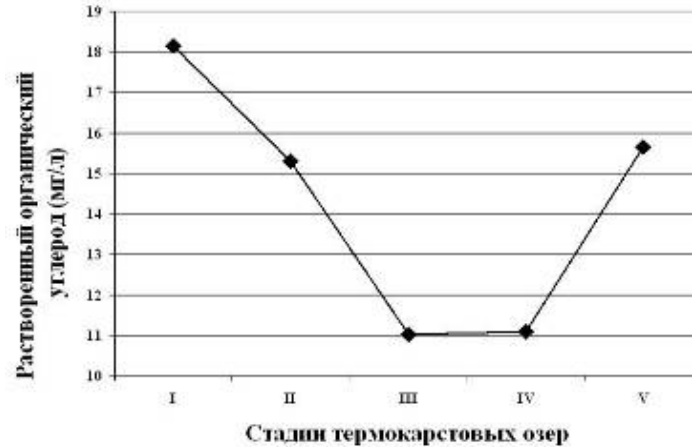
Изученные нами термокарстовые озера представляют собой озера с берегами сложенными торфяными сфагновыми мхами, донные отложения представлены торфяниками. Вода имеет кислую реакцию среды, рН в пределах 3,5-6, богата гуминовыми веществами, за счет этого она окрашена в темные цвета.

Термокарстовые озера Западной Сибири были условно разделены нами на 5 стадий развития, в зависимости от размера и возраста озер: I стадия – диаметр водного зеркала от 2 до 10 м; II стадия – от 11 до 100 м; III стадия – от 101 до 500 м; IV стадия – от 501 до 3000 м и более; V стадия – хасырей (спущенное озеро). При выделении стадий развития термокарстовых озер Западной Сибири, мы основывались на описанном ранее механизме их образования и сукцессии [Кирпотин и др., 2008]. Диаметр водного зеркала озер определялся глазомерно или с помощью GPS-навигатора. Отбор проб проводился в районе пос. Пангоды (ЯНАО) в августе 2010 года, всего было обследовано 43 термокарстовых озера. Пробы озерной воды фильтровались с помощью фильтра MILLEX Filter Unit 0,45 мкм с использованием стерильных шприцов, т.к. растворенным считают органическое вещество, прошедшее через фильтры 0,4-0,5 мкм [Горшкова, 2009].

Определение содержания органического углерода в озерных водах было выполнено в лаборатории Механики и переноса в геологической среде (LMTG) (Тулуза, Франция) методом полного сжигание растворенного органического углерода при 800 С° на платиновом катализаторе с дальнейшим определением CO<sub>2</sub> методом инфракрасной спектроскопии, на приборе TOC-VCSN, SHIMADZU.

Исследования показали, что (рис. 1), начальные стадии термокарстовых озер (от отступления пльзы и таяния мерзлоты, озера от 2 до 100 м) Западной Сибири и конечная стадия развития (спущенное озеро или хасырей) наиболее эвтрофированы в отличие от

зрелых озер (с диаметром водного зеркала от 101 м и более). Это обусловлено тем, что осадки растапливая мерзлую почву, обогащаются аллохтонным органическим веществом [Алекин, 1953]. Также различными исследователями [Shirokova, 2009; Kirpotin, 2009] ранее было установлено, что молодые термокарстовые активно растущие озера (диаметром 10-100 м<sup>2</sup>) являются основными поставщиками органического углерода в гидросеть и атмосферу.



**Рис. 1.** Содержание растворенного органического углерода (мг/л), среднее для каждой стадии термокарстовых озер Западной Сибири

Затем в процессе разрастания озера, с увеличением площади водного зеркала, содержание растворенного органического углерода уменьшается и эвтрофные системы на ранних стадиях развития озер сменяются существенно олиготрофными системами. Наименьшее содержание растворенного органического углерода в водах озер III-IV стадий (от 101 м в диаметре и более). После спуска озера и образования хасырея содержания растворенного органического углерода увеличивается, по-видимому, это обусловлено развитием водной растительности, что, приводит к увеличению содержания автохтонного органического вещества и к увеличению содержания растворенного органического углерода соответственно.

Таким образом, в ходе проведенных исследований прослеживается описанная ранее [Кирпотин и др., 2008] цикличность развития термокарстовых озер севера Западной Сибири.

#### *Литература:*

- Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат – 1953. – 296 с.
- Болота Западной Сибири, их строение и гидрологический режим. / Под ред. К.Е. Иванова, С.М. Новикова – Л. – 1976. – 447 с.
- Горшкова О.М. Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды / О.М. Горшкова, С.В. Пацаева, Е.Ф. Федосеева, Д.М. Шубина, В.И. Южаков // Вода: химия и экология. – 2009, № 11. – С. 31-37.
- Кирпотин С.Н. Динамика площадей термокарстовых озер в сплошной и прерывистой криолитозонах Западной Сибири в условиях глобального потепления. / С.Н. Кирпотин, Ю.М. Полищук, Н.А. Брыксина // Вестник Томского государственного университета. – Томск, 2008. – № 133. – С. 185-189.
- Семенов А.Д. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. – Л., Гидрометеиздат. – 1977. – 541с.
- Kirpotin S., Berezin A., Bazanov V., Polishchuk Y., Vorobiov S., Mironycheva-Tokoreva N., Kosykh N., Volkova I., Dupre B., Pokrovsky O., Kouraev A., Zakharova E., Shirokova L., Mognard N., Biancamaria S., Viers J. and Kolmakova M. Western Siberia wetlands as indicator and regulator of climate change on the global scale. *Internat. J. Environ. Stud.* – 2009. – № 66. – P. 409-421.
- Shirokova L.S., Pokrovsky O.S., Kirpotin S.N. and Dupre B. Heterotrophic bacterio-plankton in thawed lakes of the northern part of Western Siberia controls the CO<sub>2</sub> flux to the atmosphere. *Internat. J. Environ. Stud.* – 2009. – № 66. – P. 433-445.

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ ГОЛОЦЕНОВОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА НА УРАЛЕ

Масленникова А. В.<sup>1</sup>, Дерягин В. В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>- *ИМН УрО РАН, Миасс, xapd@inbox.ru*

<sup>2</sup>- *ЧГУ, Челябинск, deryagin@mail.ru*

В связи с возрастающим техногенным воздействием на Южном Урале, актуальным представляется выявление естественной динамики экосистем для оценки их восстанавливающей способности и прогноза дальнейшего развития. Донные отложения озер хранят информацию об изменении условий осадконакопления в течение длительного времени. С помощью геохимических палеомаркеров предполагается повысить надежность палеореконструкций голоцена Урала. Целью данной работы является поиск общих геохимических индикаторов палеоусловий голоцена Южного Урала на основе изучения донных осадков оз. Уфимское и оз. Талкас. Данные озера расположены в различных ландшафтно-климатических зонах, характеризуются отличиями в морфометрических показателях, составе пород водосборов и степени техногенного воздействия.

Озеро Уфимское находится на восточном макросклоне Уральского горного хребта в 6 км к западу от труб медеплавильного производства г. Карабаш. При площади озера 0,9 км<sup>2</sup> средняя глубина составляет 1,13 м, максимальная – 3 м, минерализация - 50 мг/л. На водосборе преобладают березово-сосновые леса. [Дерягин, 2010]. Породы водосбора озера представлены в основном уфалейской толщей протерозоя, сложенной амфиболитами, биотитовыми, амфиболитовыми плагиогнейсами, прослоями кварцитов и слюдяно-кварцевых сланцев.

Озеро Талкас расположено в узкой межгорной впадине между крайними юго-восточными хребтами Южного Урала (хребет Ирэндик и его отроги) в 20 км севернее г. Баймак. Площадь водного зеркала составляет 4,2 км<sup>2</sup>, наибольшая глубина – 12 м, средняя – 4,5 м, минерализация воды 290 мг/л. На водосборе оз. Талкас распространены в основном сосново-березовые леса и луговые низкогорные уральские степи [Шляпников, 1990]. Основная часть водосбора сложена полимиктовыми конгломератами, граувакковыми песчаниками зилаирской свиты и нижнекарбонowymi известняками кизильской свиты [Прокин, 1962].

По результатам исследований оз. Байкал для теплых периодов характерны повышенные концентрации диатомовых водорослей, содержания органического углерода, величины отношений U/Th, Si/Al [Гавшин, 1998], Sr/Ba (Rb, Cs), U/Th, Zn/Nb, для холодных – возрастание значений отношений (Ce, Nd, La, Ba)/Yb (Y, Zr) [Гольдберг, 2001; Гольдберг, 2008]. В результате изучения донных отложений оз. Хубсугул было отмечено возрастание содержания «карбонатфильных» элементов (Ca, Sr, Mg, C<sub>неорг</sub>) в периоды аридизации и элементов «плювиального» стека (Sc, Ni, Zn, Y, PЗЭ, W, U, Cu, V) – при увеличении влажности климата [Федотов, 2007; Оюунчимэг, 2007]. Кроме того, в качестве косвенных индикаторов палеоклимата часто используются петрохимические модули, с помощью которых определяют степень зрелости пород [Юдович, 2000; Маслов, 2005].

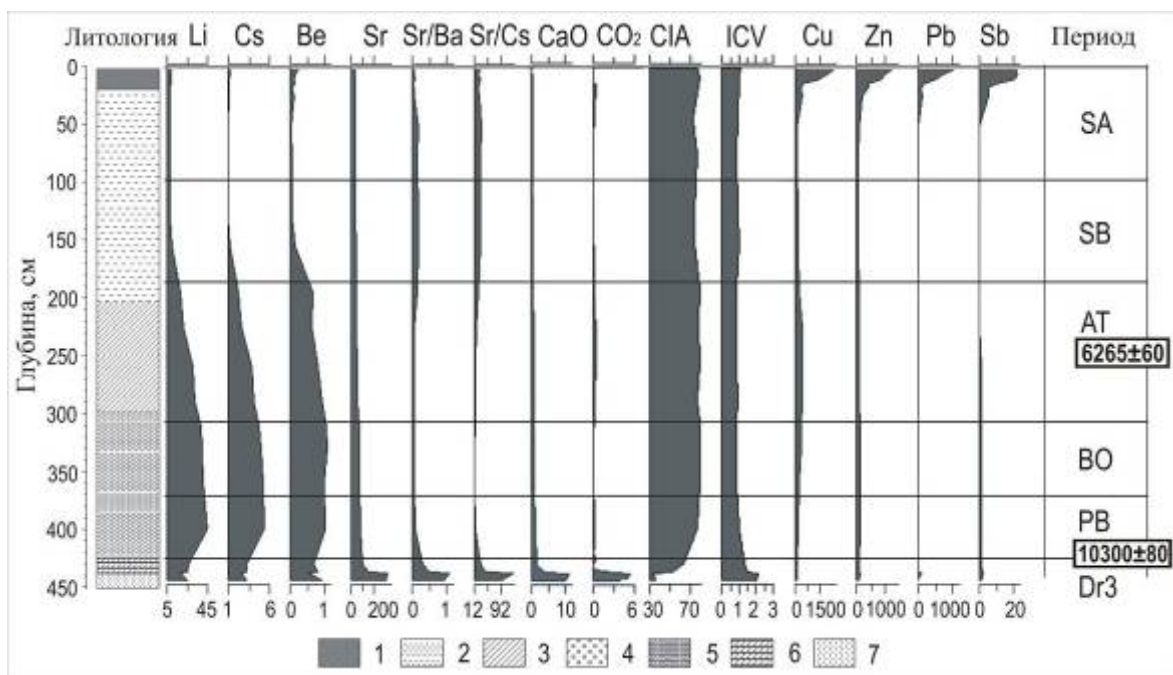
Согласно данным спорово-пыльцевого анализа осадконакопление в оз. Уфимское началось в холодных континентальных условиях позднего дриаса (Dr3, интервал 451-425 см). На фоне общего тренда потепления-увлажнения голоцена по спорово-пыльцевой диаграмме донных осадков оз. Уфимское отмечаются похолодание второй половины пребореала (PB2, интервал 395-371 см) и начала суббореала (SB1, интервал 186-175 см).

Оптимум голоцена отмечается во второй половине атлантического периода (AT2, интервал 245-186 см).

Начало осадконакопления в оз. Талкас датируется возрастом  $4950 \pm 50$  радиоуглеродных лет (конец атлантического периода). Относительно влажные условия были характерны для конца атлантика (AT2, интервал 200-187 см), первого, третьего подразделении суббореала (SB1, интервал 178-155 см; SB3, интервал 120-97 см) и субатлантика (SA1, интервал 90-60 см; SA3, интервал 25-0 см). Относительно сухие условия были отмечены для второго подразделения суббореала (SB2, интервал 155-120 см) и субатлантика (SA2, интервал 60-25 см). Кратковременные аридизации отмечались в начале первого и в конце второго подразделения суббореала (SB1, интервал 187-178 см; SB2, интервал 122-120 см) и субатлантика (SA1, интервал 95-90 см; SA2, интервал 30-25 см).

Для донных осадков оз. Уфимское и оз. Талкас характерно отсутствие корреляции концентрации диатомовых водорослей, содержания урана, органического углерода. Отмечается также отсутствие связи между потеплениями-увлажнениями и увеличениями численности диатомей.

Наибольшие значения отношений Sr/Ba (Rb, Cs), характерны для горизонтов донных осадков оз. Уфимское, накопленных в континентальных условиях позднего дриаса (Dr3, интервал 451-438 см) и оз. Талкас - в течение кратковременных периодов аридизации начала первого и конца второго подразделения субатлантика (SA1, интервал 95-90 см; SA2, интервал 30-25 см) (рис. 1, рис. 2).



**Рис. 1.** Геохимические индикаторы условий осадконакопления в оз. Уфимское. Li, Cs, Be, Sr, Cu, Zn, Pb, Sb - мг/кг, CaO – весовые %, CIA, ICV – баллы. 1 - темно-бурый пелоген, 2 - буро-оливковый пелитовый сапропель, 3 - оливковый пелитовый сапропель, 4 - серо-оливковый сапропель с белыми включениями, 5 - буро-оливковый грубо-пелитовый слюдистый сапропель, 6 – торфянистый сапропель, 7 - псаммит серый.

Изменения отношений U/Th, Zn/Nb Ba/Zr,  $(La/Yb)_n$ ,  $\Sigma P3Э/TiO_2$ ,  $SiO_2/TiO_2$ ,  $(Ce, Nd, La)/Yb$  (Y, Zr) не связаны с выявленными климатическими флуктуациями.

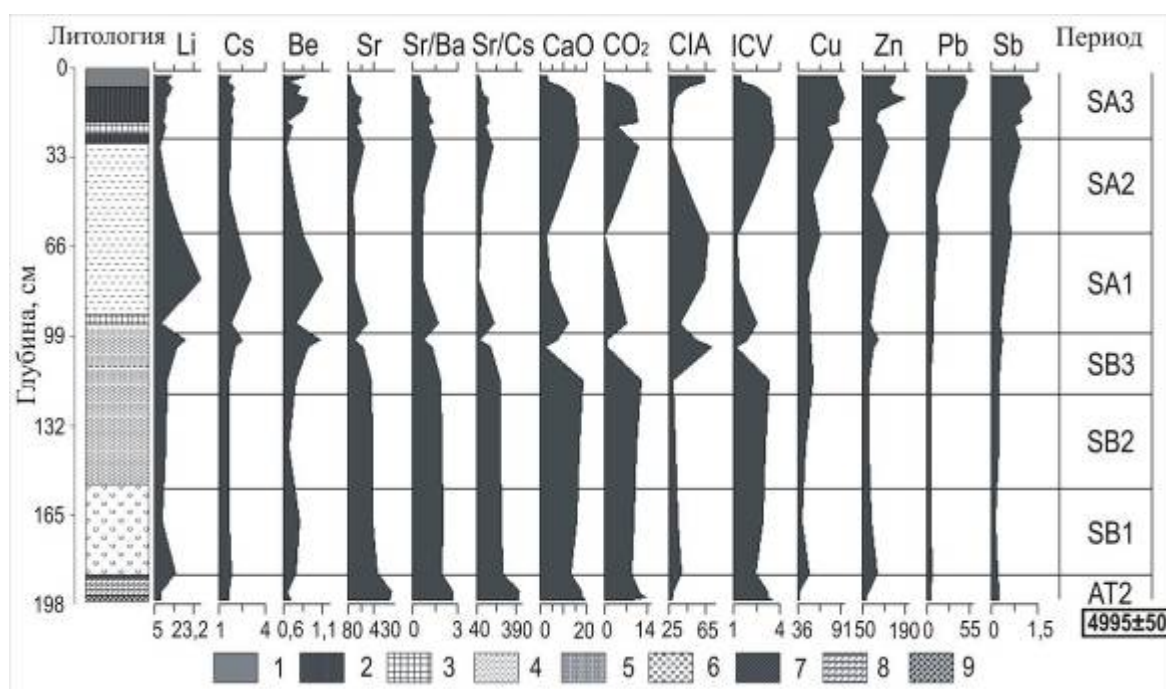
Для донных отложений оз. Уфимское отмечается резкое уменьшение титанового (ТМ =  $TiO_2/Al_2O_3$ ), натриевого (НМ= $Na_2O/Al_2O_3$ ) модулей, нормированной щелочности (НКМ =  $Na_2O+K_2O/Al_2O_3$ ), величин отношений  $Zr/TiO_2$  и  $La/V$  в начале пребореала, что,

вероятно, связано с возрастанием роли процессов химического выветривания и уменьшением содержания обломочных пород. Значения гидролизатного ( $GM = (Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + MnO) / SiO_2$ ) и алюмокремниевого ( $AM = Al_2O_3 / SiO_2$ ) модулей понижаются с увеличением концентрации диатомей и не могут использоваться для палеореконструкций.

Достаточно широкая вариация значений индексов химического выветривания CIA (33-78), CIW (36-86) и индекса изменения состава ICV (0,85-2,14) отражает резкое изменение условий на границе поздний дриас-пребореал.

Для донных осадков оз. Талкас значения AM, GM, TM, HM, НКМ, отношений La/V и Zr/TiO<sub>2</sub>, как показателей степени зрелости петрофонда, не связаны между собой. Понижение величин индексов химического выветривания CIA, CIW, повышение значений индекса изменения состава ICV отмечается осадках, отвечающих периодам кратковременной аридизации начала первого и конца второго подразделения субатлантика (SA1, интервал 95-90 см; SA2, интервал 30-25 см).

На основе кластерного анализа данных ICP-MS и силикатного анализа донных осадков оз. Уфимское была выделена геохимическая ассоциация элементов, концентрация которых возрастает при увеличении глубины озера в середине пребореала (Li, Cs, Be, Sr, Ni, Sc, Zr, Hf), химические элементы, имеющие максимальное содержание в донных отложениях позднего дриаса (Ca, Na, Sr, Mg, С неорг), индикаторы техногенеза, характеризующиеся резким подъемом кривой концентрации в индустриальном периоде (Ni, Zn, Cd, Pb, Cu, Bi, Te, As, Sb, Tl, Sn).



**Рис. 2.** Геохимические индикаторы условий осадконакопления в оз.Талкас. Li, Cs, Be, Sr, Cu, Zn, Pb, Sb - мг/кг, CaO – весовые %, CIA, ICV – баллы. 1 – буро-оливковый пелоген, 2 - темно-бурый полужидкий сапропель, 3 - осветленный сапропель, 4 - оливково-зеленый сапропель с растительными остатками, 5 - буровато-серый плотный сапропель, 6 - буровато-серый плотный сапропель с белыми включениями, 7 - серый прослой, 8 – торфянистый сапропель, 9 - густо-бурый плотный сапропель с прослоями торфа мощностью 3 мм.

Для оз. Талкас выявлены химические элементы терригенного сноса (Li, Rb, Cs, Be, Hf, Zr, PЗЭ, Y, Sc, Ga, Sn, V, W, Co), характеризующиеся возрастанием процента при

увеличении глубины озера и снижением процентного содержания в периоды кратковременной аридизации первого и второго подразделения субатлантика. Геохимическая ассоциация элементов, связанных с кальцитом (Ca, Sr, Mn, C неорг.), характеризуется повышением содержания в донных осадках, соответствующих аридизациям субатлантика. Техногенная ассоциация элементов включает Zn, Cd, Pb, Cu, Te, Sb, Tl, Ge, Sn, увеличение концентрации которых, несмотря на отсутствие поблизости предприятий горно-промышленного техногенеза, свидетельствует о наличии трансграничного переноса халькофильных элементов на территории Урала.

Таким образом, ряд геохимических индикаторов указывает на континентальные условия позднего дриаса и повышение увлажнения в пребореале на водосборе оз. Уфимское. Переславльское (во второй половине пребореала) и суббореальное похолодание не фиксируются, возможно, в связи со значительно меньшей амплитудой климатических флуктуаций. По донным осадкам оз. Талкас с помощью геохимических палеомаркеров влажные и сухие периоды индицируются лишь в субатлантике, что, вероятно, связано с наличием аллохтонного и биогенного кальцита в глинистом сапропеле нижней части колонки донных отложений (AT2-SB3, интервал 186-105 см). Общими для оз. Талкас и оз. Уфимское индикаторами увлажнения климата являются: Li, Cs, Be, Hf, Zr. Аридизацию климата индицируют Ca, Sr, C неорг, а также отношения Sr/Ba (Rb, Cs). Величины индексов химического выветривания CIA, CIW, ICV косвенно свидетельствуют об изменении палеоклимата. На техногенное воздействие указывает резкое повышение концентраций халькофильных элементов Zn, Cd, Pb, Cu, Te, Sb, Tl, Sn.

*Исследования выполнены при финансовом содействии Интеграционного проекта ДВО-СО-УрО РАН, гранта поддержки аспирантов УрО РАН и Тематического плана ЮУрГУ № 1.908.*

#### *Литература:*

Гавшин В.М. Архипов С.А., Бобров В.А., Мельгунов М.С., Макарова И.В. Распределения естественных радиоактивных элементов в голоцен-плейстоценовых глубоководных отложениях озера Байкал и хронологические построения // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39. – № 8. – С. 1045-1058.

Гольдберг Е.Л., Федорин М.А., Грачев К.В., Золотарев О.М. Геохимические индикаторы изменений палеоклимата в осадках озера Байкал // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 1-2. – С. 76-86.

Гольдберг Е.Л., Федорин М.А., Чебыкин Е.П., Хлыстов О.М., Жученко Н.А. Декадно-разрешенная летопись отклика Восточной Сибири на резкие климатические изменения в Атлантике за последний ледниково-межледниковый цикл // ДАН. – 2008. – Т. 241. – № 4. – С. 542-545.

Дерягин В.В. Полевая практика по геоморфологии в виде экспедиционного маршрута на административной территории г. Карабаша: учеб.-метод. пос. Челябинск: АБРИС, 2010. – 70 с.

Маслов А.В. Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных. Учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ. – 2005. – 289 с.

Оюунчимэг Ц. Разработка методического обеспечения на базе ICP-MS для выявления климаточувствительных элементов в осадках озера Хубсугул : автореф. дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.02. – Иркутск. – 2007. – 19 с.

Прокин В.А., Паливода Н.К., Долматов Г.К. Баймакский рудный район // Материалы по геологии и полезным ископаемым Южного Урала. – 1962. – вып. 3. – С. 73-90.

Федотов А.П. Структура и вещественный состав осадочного чехла хубсугульской впадины как летопись тектоно-климатической эволюции северной Монголии в позднем кайнозое : дис. ... докт. геол.-минерал. наук. – Казань. – 2007. – 42 с.

Шляпников Д.С., Демчук И.Г., Окунев П.В. Минеральные компоненты донных отложений озер Урала. – Свердловск: Изд-во Уральского ун-та. – 1990. – 104 с

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. – СПб: Наука. – 2000. – 480 с.



## МИГРАЦИЯ ФОРМИАТ-, АЦЕТАТ - И ОКСАЛАТ-ИОНОВ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ

Минликаева О.В.

*ИМЗ СО РАН, Якутск, minlikaevaoksana@gmail.com*

Известно, что снежный покров, накапливая основную часть атмосферных загрязнителей, является индикатором техногенной нагрузки на окружающую среду. Если провести специальные измерения, взять пробы по определению уровня загрязнения снега за зимний период, то можно оценить насколько сильным было загрязнение в определенном регионе в целом. В результате процессов сухого и влажного вымывания концентрация загрязняющих веществ при образовании и выпадении снега обычно на 2-3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе (Василенко, 1985). Снежный покров загрязняется поэтапно. Сначала отдельные снежинки вбирают в себя загрязняющие вещества из атмосферы, поэтому выпавший снег уже является не чистым, а загрязненным, затем происходит накопление загрязнителей в уже выпавшем снеге. Особенно сильно загрязнен снег, который выпал в промышленных районах, а также рядом с автомобильными трассами, железными дорогами. Процесс таяния снега также приводит к загрязнению окружающей среды, ведь в талой воде может находиться большое количество тяжелых металлов и других вредных веществ. А талая вода способна унести вредные вещества на тысячи километров.

В течение всего зимнего периода в снежном покрове накапливаются различные загрязняющие вещества, в том числе и органические кислоты, которые попадают в снег, как за счет атмосферных выпадений, так и привносятся из почвы.

В атмосфере и гидросфере органические кислоты представлены в основном муравьиной, шавелевой и уксусной. (Успенская, 2009).

Нами проанализировано содержание органических кислот на всю мощность снежного покрова и его нижней надпочвенной части. Изучение химического состава снега проводилось путем профильного опробования. Точечная проба по геохимическому профилю располагалась на значительном удалении от источников техногенного загрязнения и в 200 - 300 м от автодорог.

Отбор проб снега проводился в шурфах, глубина которых соответствовала мощности снежного покрова.

В вертикальной стенке вырезался блок в виде прямоугольного параллелепипеда на высоту снежного покрова от дневной поверхности до земли. Поперечное сечение пробоотборника снега составляло 19,62 см<sup>2</sup>. В образце были представлены все слои выпавшего за зиму снега. Непосредственно в точке наблюдений определялись физические характеристики снега: стратиграфия, масса, плотность, температура, рассчитывался водный эквивалент. Отобранный снег плотно упаковывался в двойные полиэтиленовые пакеты. Для сохранения первичного химического состава пробы снега до поступления в лабораторию сохранялись в замороженном виде.

С целью максимального приближения к природным условиям таяния снежного покрова применялось быстрое таяние снега. Весь объем пробы помещался на воронку с фильтром и изолировался от окружающего воздуха колпаком из полиэтиленовой пленки. Фильтрация происходила непосредственно в момент таяния с одновременным осаждением тонкодисперсной пылевой фракции на фильтре.

Химический анализ ФОРМИАТ-, АЦЕТАТ - И ОКСАЛАТ-ИОНОВ в фильтрате талых вод снега проведен в лаборатории Института полярных исследований (National

Institute of Polar Research, Tokyo, Japan).

**Таблица 1.** Распределение органических кислот в снежном покрове ландшафтов Якутии

Распределение	CH <sub>3</sub> COO	HCOO	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Температура почвы, -°C
среднетаежные (100-400)				
<i>min</i>	0,001	0,001	0,001	27,5
<i>max</i>	0,1642	0,180	0,103	1,0
<b>среднее</b>	<b>0,041</b>	<b>0,130</b>	<b>0,039</b>	<b>12,6</b>
горно-таежные (400-600)				
<i>min</i>	0,001	0,001	0,001	19,8
<i>max</i>	0,1258	0,0429	0,010	5,6
<b>среднее</b>	<b>0,020</b>	<b>0,026</b>	<b>0,0033</b>	<b>12,3</b>
горные редколесья (600-800)				
<i>min</i>	0,00082	0,001	0,001	24,2
<i>max</i>	0,0095	0,014	0,010	18,7
<b>среднее</b>	<b>0,0022</b>	<b>0,0055</b>	<b>0,0032</b>	<b>22,0</b>
горные тундры (800-1000)				
<i>min</i>	0,0010	0,001	0,001	23,5
<i>max</i>	0,0012	0,010	0,010	11,1
<b>среднее</b>	<b>0,0011</b>	<b>0,005</b>	0,006	<b>19,3</b>
горные пустыни (1000-1200)				
<i>min</i>	0,0012	0,0027	0,001	30,7
<i>max</i>	0,0012	0,0027	0,001	16,5
<b>среднее</b>	<b>0,0012</b>	<b>0,0027</b>	0,001	<b>22,7</b>

Характер распределения формиат-, ацетат- и оксалат-ионов в снежном покрове основных типов ландшафтов Якутии приведен в таблице 1.

Анализ характера распределения солей органических кислот в профиле снежного покрова свидетельствует о преобладающем их поступлении с атмосферными выпадениями при подчиненном значении «почвенного дыхания». Атмосферное поступление преобладает для солей одноосновных (муравьиной, уксусной) карбоновых кислот. Источником оксалатов (солей щавелевой кислоты) в снежном покрове является в равной мере привнос из атмосферы и поступление из почвенного покрова.

#### *Литература:*

Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. – Л.: Гидрометеоиздат. – 1985. – 182 с.

Успенская А.И., Галеев А.А. Роль щавелевой кислоты в глобальном цикле углерода. // Нефть. Газ. Новации. – 2009. – № 10. – С. 9-11.

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В СОЛЕННЫХ ОЗЕРАХ БАРГУЗИНСКОЙ ВПАДИНЫ (ОПЫТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ)

Пшенникова Н.А.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, pshennikova@igc.irk.ru*

С геологической точки зрения, озера – недолговечный природный объект, но за период существования озер, в них могут протекать самые разнообразные процессы, главным образом изменяющие как состав озерных вод, так и донных осадков, несущих в себе информацию об истории формирования озер [Склярова, 2004].

Химический состав вод соленых озер достаточно хорошо изучен. В последнее время, особое внимание уделяется изучению состава донных отложений. Чаще всего донные отложения исследуют экологи и палеоклиматологи, поскольку, именно донные отложения дают наиболее полную характеристику изменяющихся условий осадконакопления. В донных осадках записана история изменения климата, можно обнаружить и следы техногенного воздействия. Так, например, в донных отложениях байкальского залива Провал, по содержанию ртути, четко прослеживается начало антропогенного воздействия, следовательно, легко установить время, когда началось промышленное освоение побережья оз. Байкала.

Поскольку, закономерностям взаимосвязи изменения состава природных вод и донных отложений должного внимания не уделялось, основываясь только на палеоклиматических характеристиках и техногенном воздействии, невозможно научно-обоснованно объяснить причины сезонных изменения гидрохимического состава вод и накопления некоторых минералов в осадке. Поэтому, основной целью данной работы было определение факторов, контролирующих сезонные (зима-лето) изменения состава вод и минералогии донных отложений соленых озер в аридных условиях.

Объектом исследования являются малые озера Баргузинской впадины, расположенной в Северном Прибайкалье. В Баргузинской долине насчитывается более 1000 солоноватых, соленых и реже пресных озер [Замана, 1988]. На формирование озер в первую очередь влияют физико-географические условия – сухой климат, высокое годовое испарение, превышающее сумму выпадающих осадков. Следовательно, главную роль играют подземные воды, а вклад атмосферных осадков в водный баланс озера невелик. Поэтому задачей наших исследований стало физико-химическое моделирование процессов формирования донных отложений соленых озер в условиях, когда испарение в зимний период преобладает над поступлением атмосферных (талых) и подземных вод. Расчет равновесного состава вод и донных отложений соленых озер выполнен с помощью программного комплекса «Селектор».

Для решения поставленной задачи сформирована динамическая модель, представленная тремя взаимодействующими системами – резервуарами. Первый резервуар – источник подземных вод, питающий второй резервуар – соленое озеро 2. Из второго резервуара, озерные воды, смешавшиеся с подземными, поступают в третий резервуар – соленое озеро 1 (см. рис. 1).

В каждый из резервуаров дополнительно из внешней среды поступают водные растворы. Первый резервуар на каждом этапе времени (зима – лето) пополняется заданным количеством подземных вод одного и того же гидрохимического состава. Следовательно, состав и масса первого резервуара на всем протяжении моделирования не меняется. Изменяется только температура (лето – 20,7 °С, зима – 18,5 °С). Из первого

резервуара, во второй в количестве, позволяющем поддерживать относительно стабильный объем озера, перетекают подземные воды. Из второго резервуара во внешнюю среду, согласно сезонно-климатическим условиям, выносятся определенные количества растворенных веществ, твердого осадка, испаряется  $H_2O$  и сульфаты, преобразующиеся в серосодержащие газы. Из второго резервуара в третий резервуар перетекает также определенное количество озерных вод, и удаляются во внешнюю среду твердые осадки, растворенные вещества и  $H_2O$  в виде пара. Температурный режим второго и третьего резервуаров отражает климатические условия региона зима  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , лето  $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

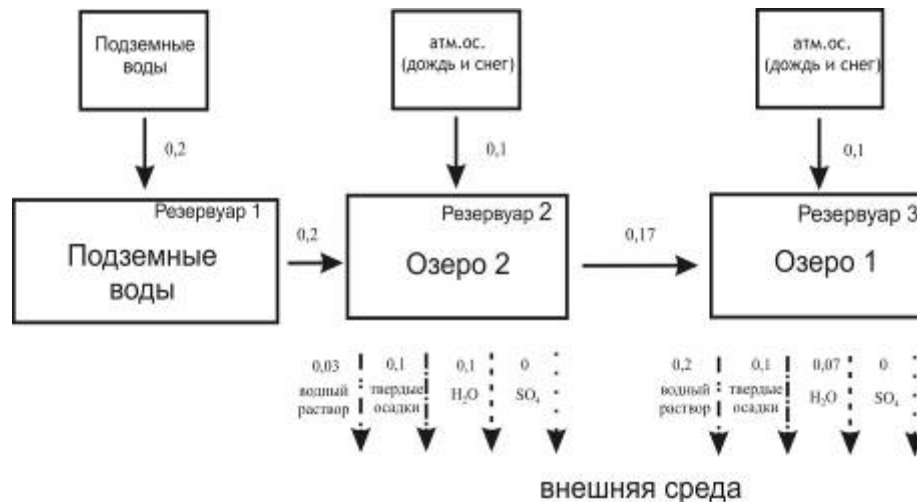


Рис. 1. Блок-схема физико-химической модели «подземные воды – соленые озера»

Общая схема переноса химических веществ между резервуарами представлена на рисунке 1, коэффициенты переноса веществ в таблице 1. В модели заданы 4 группы подвижных фаз: 1 группа представлена водным раствором, 2 группа – твердыми фазами, 3 группа – это компонент  $H_2O$  пар, 4 – ион  $SO_4^{2-}$ , который диссоциирует с образованием газовой фазы. Данная модель максимально приближена к природным условиям, характерным для аридного климата Баргузинской впадины. Химический состав модели ограничен следующими независимыми компонентами: Al – Ar – C – Ca – Cl – F – Fe – K – Mg – Mn – N – Na – P – S – Si – H – O – e, где e – электрон. Данные компоненты с необходимой полнотой отражают химический состав озерных и подземных вод Баргузинской впадины. Общее число зависимых компонентов, включенных в модель – 318, из них – 123 водных компонента, 18 газов и 177 твердых фаз. Число сезонов зима-лето, под которыми в модели мы понимаем циклы, определялось по достижению в резервуарах либо полного равновесия, либо стабильного состояния, по которому можно определить направление гидрогеохимической эволюции исследуемого объекта. Например, каким образом будут накапливаться в донных отложениях минеральные фазы, маркирующие зимние и летние периоды.

Предварительный анализ, результатов расчета сезонных изменений состава вод и донных отложений исследуемых озер показал, что минерализация озерных вод по завершению сезонного цикла (лето – зима) постепенно возрастает, как это наблюдается и в действительности. Это происходит потому, что механизм процесса взаимодействия системы «вода – порода» при положительных и отрицательных температурах отличается. В зимний период вследствие образования льда, соленость которого ниже солености озерных вод, минерализация раствора возрастает, но возрастает неравномерно, поскольку наряду с вымораживанием продолжается процесс испарения. Следовательно, из озерных

вод удаляется, как водный раствор в целом, так и отдельно компонент  $H_2O$  как пар. Поэтому, процессы эвапоритизации и образования льда приводят к росту TDS. Однако, этот тенденция не постоянна. При выбранном динамическом режиме, через 2 – 3 года состав вод стабилизируется. Увеличение минерализации на начальных этапах эволюции озерных вод связано с тем, что в летний период образуются флюорапатит, флюорит  $SiO_2$  (ам), а в зимний  $SiO_2$  (ам), гипс, мирабилит, шенит (см. рис. 2). Образование минеральных ассоциаций отвечающих зимним и летним условиям происходит главным образом за счет того, что в подземных водах, взаимодействующих с поверхностными водами, при различных температурах растворимость таких компонентов как Ca, Na, F, S, C существенно изменяется.

Таблица 1. Минералогический состав донных отложений, формирующийся в зимние и летние периоды

Минералы	Озеро 1				Озеро 2			
	Лето		Зима		Лето		Зима	
	Нач. знач., моль	Кон. знач., моль	Нач. знач., моль	Кон. знач., моль	Нач. знач., моль	Кон. знач., моль	Нач. знач., моль	Кон. знач., моль
Флюорит	1,02E-04	2,07E-04	3,38E-04	4,64E-04	2,85E-05	1,50E-04	2,58E-04	4,06E-04
Флюорапатит	3,00E-07	7,63E-07	4,85E-07	8,48E-07		6,70E-07	2,43E-07	7,44E-07
Кальцит		4,74E-03	2,68E-03	7,30E-03		3,21E-03	2,38E-03	5,82E-03
$SiO_2$ (ам)			1,38E-04	5,23E-04		5,42E-05	4,04E-04	8,09E-04
Гипс			1,63E-03	3,55E-04			1,41E-03	9,19E-04
Шенит			4,89E-04	6,67E-04			3,66E-04	5,13E-04
Мирабилит			1,26E-02	2,07E-02			8,94E-03	1,53E-02

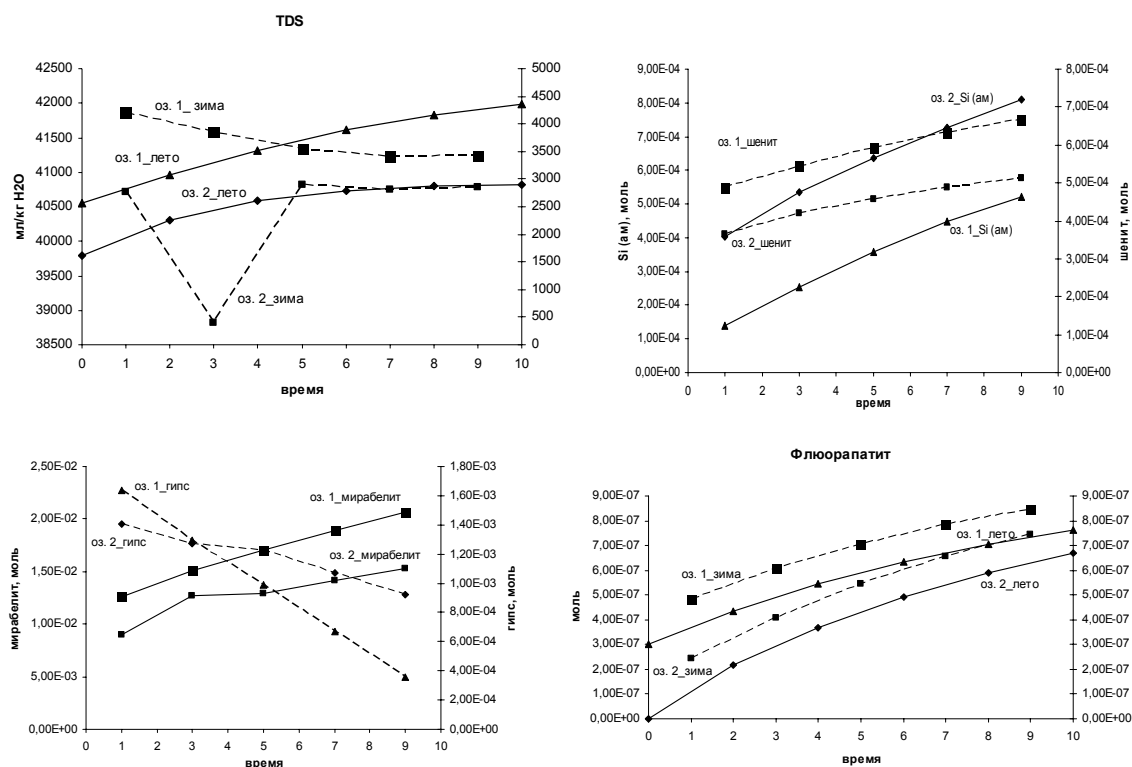


Рис. 2. Сезонные изменения состава вод и донных отложений соленых озер Баргузинской впадины

Таким образом, физико–химическая модель позволяет установить причины возникновения зональности донных осадков соленых и солоноватых озер. Согласно результатам расчетов зональность связана с сезонными изменениями температуры и динамическим режимом поступлением подземных вод в озеро. Модель дает возможность рассчитать количества минералов, образующиеся в криогенных процессах и минералов,

образующихся в результате смешения подземных вод с поверхностными водами в летний период, и точно оценить вероятное направление изменения состава озерных вод в зависимости от режима подземных вод и изменения климатических условий.

#### *Литература:*

Замана Л.В. Мерзлотно-гидрогеологические и мелиоративные условия Баргузинской впадины. – Новосибирск: Наука. – 1988. – 126 с.

Склярова О.А. Геохимия и генезис озер Приольхонья (Западное Прибайкалье) //Дисс. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. – Иркутск. – 2004. – 121 с.

## **ИЗУЧЕНИЕ ЭМАНИРОВАНИЯ РАДОНА ИЗ ГРАВИЯ В РАСТВОРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ**

Романова А.А.

*СФУ, Красноярск, rom-an55@mail.ru*

Земная кора с самого начального момента своего образования содержит естественные радиоактивные элементы, создающие естественный радиационный фон. В горных породах, почве, атмосфере, водах, растениях и тканях живых организмов присутствуют радиоактивные изотопы. Члены радиоактивных семейств жестко связаны между собой. Каждое звено радиоактивного ряда образуется со скоростью, определяемой периодом полураспада предыдущего нуклида [Уткин, 2000]. Одним из таких продуктов полураспада является радон.

Радон – это радиоактивный природный газ, абсолютно прозрачный, не имеющий ни вкуса, ни запаха. При дыхании радиоактивные атомы радона попадают в легкие, они избирательно накапливаются в некоторых органах и тканях. Растворяясь в крови и лимфе, радон и продукты его распада быстро разносятся по всему организму и приводят к внутреннему массированному облучению. Опасность радона, помимо вызываемых им функциональных нарушений, заключается еще и в том, что вследствие внутреннего облучения он способен вызвать рак легких.

Как известно радон образуется за счет радиоактивного распада радия, этот процесс является постоянным и не зависит от внешних условий. Но параметры эманирования зависят от физического состояния материала и от среды, в которую выходит эманация. Эманирование характеризуется эманирующей способностью материала и коэффициентом эманирования. Эманирующая способность по радону представляет собой количество свободного радона, выделяемого единицей массы вещества в естественных условиях. Коэффициент эманирования – это отношение эманирующей способности вещества к количеству эманации, равновесному с соответствующим изотопом радия, содержащимся в единице массы вещества.

Первые работы по эманированию радиоактивных минералов в воду и в растворы неорганических солей были выполнены В.И. Спицыным. Он измерял скорости выделения радона. В.И. Спицын наблюдал также зависимость скорости выделения радона от состава жидкости: при выделении в воду скорость была в 2 раза меньше, чем при выделении в 0,5 н. раствор поваренной соли [Шашкин, 1979]. К сожалению, автор не дает объяснения

данному процессу.

В данной работе определена эманулирующая способность радона для гравия в различные среды, такие как вода, раствор  $NaCl$  и раствор  $CaCl_2$ . Эксперименты были выполнены в лаборатории радиационного контроля Сибирского федерального университета на оборудовании фирмы *Genitron Instruments* и Атомтех.

Для определения эманулирующей способности радона в жидкие среды был проведен ряд опытов. В герметичные емкости объемом 0,6 л засыпались навески гравия массой 0,75 кг и заливалось жидкостью массой 0,355 кг. Всего было изготовлено три серий по три пробы каждая. Первая серия была залита чистой водой вторая 3 % раствором  $NaCl$ , а третья 3 % раствором  $CaCl_2$ . Все образцы выдержаны в течение месяца, за это время в емкости наступает радиоактивное равновесие между радоном и радием. Концентрация радона в жидкой фазе определялась на специальной установке *AquaKIT*.

Значение удельной активности гравия по  $^{226}Ra$  было определено при помощи прибора гамма-спектрометра «Прогресс-Гамма».

Результаты эманулирующей способности представлены в таблице 1. Данные показывают, что эманулирующая способность гравия в соляные растворы больше чем в чистую воду. На наш взгляд это связано с более интенсивным процессом диффузии.

**Таблица 1.** Эманирование гравия в жидкие среды.

Эманирование радона	в воду	в раствор $NaCl$	в раствор $CaCl_2$	Удельная активность $^{226}Ra$ , Бк/кг
Эманулирующая способность, Бк/кг	3,00	3,97	3,28	23,77

Экспериментальные данные показывают, что эманулирующая способность одного и того же материала в естественном состоянии в зависимости от внешней среды значительно изменяется. Таким образом, это должно учитываться при оценке плотности потока при геологоразведке и инженерно-экологических изысканиях.

#### *Литература:*

Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Р.Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – 3-е издание. Перевод с англ. под ред. Б.И. Соколова. – Л.: Химия. – 1982. – 592 с.

Уткин В.И. Радоновая проблема в экологии / В.И. Уткин // Соросовский Образовательный Журнал. – 2000. – Т. 6, № 3. С. 73-80.

Шашкин В.Л. Эманирование радиоактивных руд и минералов / В.Л. Шашкин, М.И. Пруткина. – М.: Атомоиздат. – 1979. – 112с.

## **ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДЫ НЕКОТОРЫХ РЕК ПРИБАЙКАЛЬЯ**

Рязанцева О.С., Загоруйко Н.А.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, olgar@igc.irk.ru*

Иркутская область является наиболее богатым регионом Российской Федерации и всего мира по содержанию водных ресурсов. На ее территории ежегодно формируется

175-180 км<sup>3</sup> воды, поступает из-за пределов области 135-140 км<sup>3</sup>, за пределы области стекает более 310 км<sup>3</sup> [Шишелова, Герасимова, 2010].

Поверхностные воды Иркутской области имеют рельефообразующее значение. Основными источниками питания рек являются атмосферные осадки, годовой ход которых неравномерен по сезонам. Кроме атмосферных осадков, в питании рек участвуют подземные воды, при этом доля подземного питания для различных рек изменяется от нескольких процентов до 30-40 % и существенно возрастает в зимний период, когда небольшие реки полностью переходят на подземное питание [Ломоносов и др., 2009].

Кроме того, на химический состав поверхностных вод большое влияние оказывают антропогенные факторы. Так, одними из источников загрязнения вод города Иркутска и Иркутской области являются сточные воды право- и левобережных очистных сооружений, сельскохозяйственных предприятий и садоводств, отходы частного жилого сектора. Другими техногенными источниками загрязнения являются крупные промышленные предприятия. Это предприятия целлюлозно-бумажной, химической и нефтехимической промышленности.

Кроме основных водотоков региона, которые играют важнейшую роль в водоснабжении населенных пунктов, расположенных на их берегах, представляют собой интерес небольшие речки. Их воды широко используются населением деревень и поселков в хозяйственных целях. Также, являясь притоками, они принимают участие в формировании состава более крупных рек.

В результате быстрого нарастания мощности потоков антропогенного загрязнения и сброса, природные системы самоочищения не успевают адаптироваться к новым условиям. Все это приводит к резкому снижению качества биологического и физико-химического самоочищения вод и, в целом, к сокращению пригодных к использованию водных ресурсов [Гребенщикова и др., 2008].

В связи с этим целью данной работы является изучение гидрохимического состава поверхностных вод Прибайкалья, оценка степени их загрязнения, а также сопоставление состава речных вод с фоновыми значениями, в качестве которых служит ионный состав истока р. Ангара [Коваль и др., 2005].

В 2009-2010 гг. были отобраны пробы воды некоторых рек Прибайкалья. Отбор проб проводили по следующей схеме: вдоль Байкальского тракта от г. Иркутск до п. Листвянка, вдоль Качугского тракта – г. Иркутск – п. Баяндай и далее до залива Мухор (западное побережье оз. Байкал), вдоль Московского тракта – г. Иркутск – г. Черемхово, а также р. Олха в районе п. Олха и р. Черемшанка в г. Свирске.

Определение содержания основных ионов в пробах воды проводили следующими методами: K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> - инструментальный, фотометрия пламени, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> - титриметрический с трилоном Б, хлорид-ион – меркуриметрическим, сульфат-ион – турбидиметрическим, гидрокарбонат-ион – титриметрическим, растворенный кислород – йодометрическим [Коваль и др., 2004].

Средние значения содержания основных ионов, минерализации и пределы их вариаций в водах изученных рек представлены в таблице 1. Для сравнения здесь же приведены значения среднегодовых содержаний в истоке р. Ангары (2009-2010 гг.), который отражает средний химический состав воды озера Байкал или его южной части.

Воды почти всех изученных нами рек имеют гидрокарбонатно-кальциевый состав. Ионный состав воды в реках различных направлений заметно различается. Минерализация речных вод колеблется в широких пределах от ультрапресных (TDS < 200 мг/дм<sup>3</sup>) до солоноватых (TDS 1000-3000 мг/дм<sup>3</sup>). Обращают на себя внимание состав воды рек Качугского тракта. Содержание большинства ионов (кроме NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> и SiO<sub>2</sub>) в воде этих рек значительно выше, чем в остальных. В большинстве случаев концентрации основных ионов в воде рек превышают значения, отмеченные для истока р. Ангары.



**Таблица 1.** Среднегодовые, минимальные и максимальные значения концентрации компонентов в воде по направлениям отбора, мг/дм<sup>3</sup>

Компоненты	Направление				
	Байкальский тракт	Московский тракт	Качугский тракт	Трасса от Баяндая до МРС	Исток р. Ангары
Ph	<u>6,40-7,60</u> 7,11	<u>6,40-7,10</u> 6,67	<u>7,00-7,50</u> 7,08	<u>7,10-7,80</u> 7,40	7,4
SiO <sub>2</sub>	<u>10,50-21,77</u> 14,85	<u>5,34-11,59</u> 8,51	<u>5,50-15,40</u> 10,08	<u>3,40-14,97</u> 10,28	-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<u>17,6-156,2</u> 66,4	<u>70,8-229,4</u> 137,3	<u>40,0-164</u> 96,92	<u>155,7-479,7</u> 320,6	66,8
Cl <sup>-</sup>	<u>0,65-3,75</u> 2,25	<u>1,46-11,34</u> 6,67	<u>0,54-1,19</u> 0,92	<u>2,70-15,12</u> 7,60	0,80
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<u>12-48</u> 22	<u>2-22</u> 13	<u>2-10</u> 15,8	<u>10-480</u> 195	5,7
F <sup>-</sup>	<u>0,07-0,28</u> 0,13	<u>0,02-0,29</u> 0,16	<u>0,18-0,40</u> 0,24	<u>0,27-0,74</u> 0,50	0,19
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<u>0,20-4,40</u> 0,65	<u>0,16-0,28</u> 0,21	<u>0,21-0,40</u> 0,29	<u>0,24-0,40</u> 0,29	0,26
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<u>0,000-0,001</u> 0,0006	<u>0,044-1,404</u> 0,472	<u>0,001-0,304</u> 0,065	<u>0,001-0,796</u> 0,148	0,005
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<u>0,013-0,067</u> 0,033	<u>0,01-0,13</u> 0,04	<u>0,006-0,107</u> 0,038	<u>0,028-0,114</u> 0,075	0,016
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<u>0,000-0,070</u> 0,035	<u>0,018-0,043</u> 0,028	<u>0,008-0,110</u> 0,049	<u>0,008-0,076</u> 0,031	0,0006
K <sup>+</sup>	<u>0,03-2,83</u> 0,86	<u>0,82-1,61</u> 1,17	<u>0,45-1,74</u> 1,104	<u>1,33-10,04</u> 4,54	1,04
Na <sup>+</sup>	<u>2,27-6,86</u> 4,05	<u>5,30-8,48</u> 6,71	<u>1,22-4,25</u> 2,71	<u>10,10-97,40</u> 38,61	3,48
Ca <sup>2+</sup>	<u>6,0-36,4</u> 16,3	<u>20,0-48,0</u> 32,8	<u>7,2-39,2</u> 22,8	<u>48,0-128,8</u> 88,0	15,2
Mg <sup>2+</sup>	<u>3,1-11,9</u> 5,9	<u>2,2-15,3</u> 9,0	<u>3,8-12,2</u> 8,1	<u>12,2-90,5</u> 40,7	3,29
TDS	<u>52-225</u> 118	<u>135-311</u> 208	<u>56-228</u> 148	<u>291-1297</u> 696	96,8

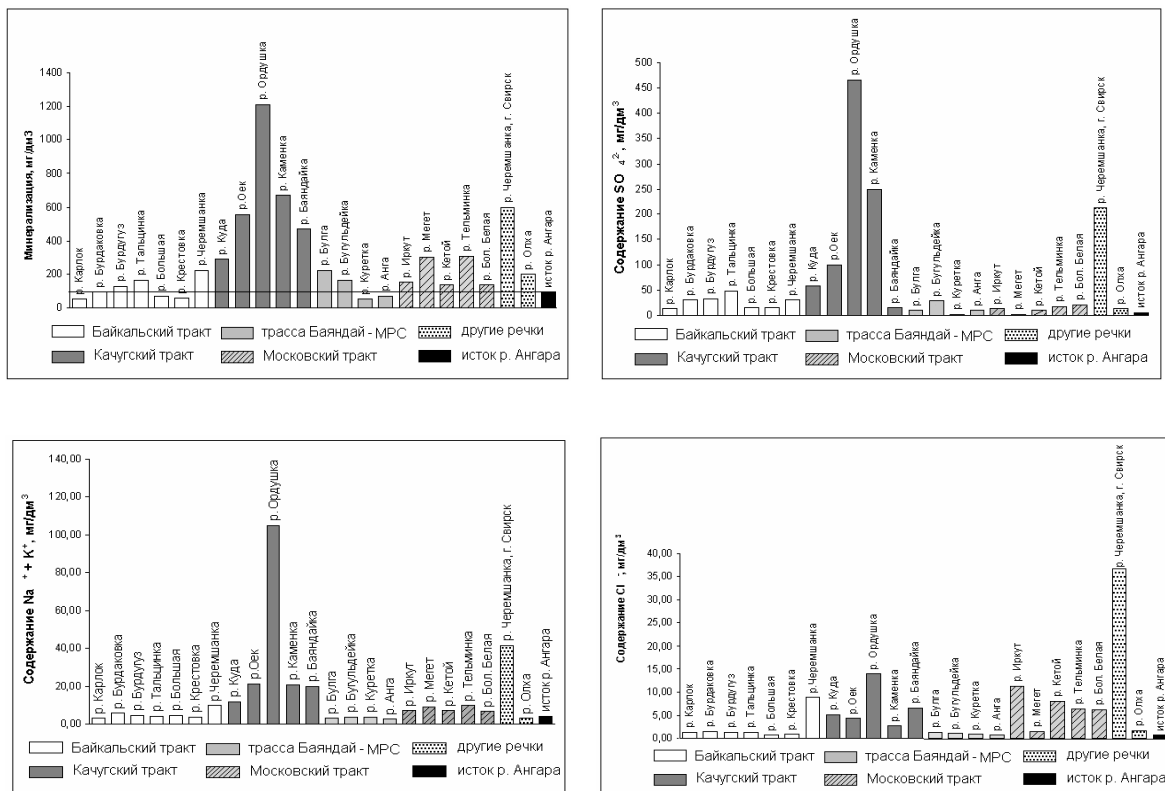
На рисунке 1 представлены гистограммы содержаний общей минерализации, сумма катионов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, хлор-ионов, сульфат-ионов в воде исследованных рек.

Как видно, наиболее минерализованы реки, расположенные вдоль Качугского тракта. Сумма растворенных солей в воде этих рек в значительно превышает фоновое значение (исток р. Ангары). Особенно выделяется р. Ордушка, минерализация, в которой имеет максимальное значение – 1297 мг/дм<sup>3</sup>. Для вод этой речки характерны высокие концентрации практически всех основных ионов. Сульфаты в реке присутствуют практически в таком же количестве, как и гидрокарбонаты, и они превышают фоновые значения в 77,5 раз. Поэтому, в отличие от всех остальных рек, воды р. Ордушка можно отнести к сульфатно-гидрокарбонатно-кальциевым. Кроме того, в воде этой реки в значительных количествах присутствуют катионы Na<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup> (95 мг/дм<sup>3</sup> и 88 мг/дм<sup>3</sup> соответственно). Р. Ордушка является притоком р. Куда, в которой содержание всех основных ионов значительно ниже.

Реки Качугского тракта располагаются на территории, где нет крупных городов и промышленных предприятий. Поэтому повышенное содержание ионов в воде этих рек не является следствием антропогенного влияния, а связано с особенностями формирования и питания этих водотоков и ландшафтно-климатическими условиями территории.

Из других рек следует выделить р. Черемшанка. Это небольшая речушка, исток которой находится в районе г. Черемхово. Она впадает в Братское водохранилище в г.

Свирск. В воде этой реки также отмечены высокие содержания основных ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). В ней наблюдается наибольшее содержание хлор-иона среди всех исследованных рек ( $36,8 \text{ мг/дм}^3$ ). Река Черемшанка расположена в зоне техногенного влияния двух городов – Черемхово (угольная промышленность) и Свирск (мышьяковистые отвалы), поэтому высокие концентрации некоторых ионов, очевидно, имеют техногенное происхождение.



**Рис. 1.** Концентрации общей минерализации, суммы катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , хлор-ионов и сульфат-ионов в воде рек Иркутской области

Вода рек Байкальского тракта наименее минерализована. Содержание основных ионов в них имеют самые низкие значения, зачастую не превышающие фоновые.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что большая часть опробованных мелких рек Прибайкалья не подвержена серьезному влиянию антропогенных факторов. Содержание основных ионов в воде этих рек колеблется в широких пределах. Реки Качугского тракта заметно отличаются от остальных повышенными концентрациями большинства макрокомпонентов, что связано, по-видимому, с особенностями формирования этих водотоков. Повышенные содержания некоторых ионов отмечены для р. Черемшанка Черемховского района, что является следствием техногенного влияния угольного разреза. В большинстве случаев содержание макрокомпонентов в водах изученных рек превышают фоновые значения.

### Литература:

Гребенщикова В.Н., Судакова Н.Д., Алиева В.И. Эколого-геохимическая оценка степени загрязнения основных водотоков г. Иркутска и окружающей его территории // VIII Научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – Томск. – 2008. – С. 211.

Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Андрулайтис Л.Д., Чернигова С.Е., Гапон А.Е. Химический состав

поверхностного стока озера Байкал и возможные причины его вариации // Экосистемы и природные ресурсы горных стран. – Наука. – 2004. – С. 198-211.

Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Андрулайтис Л.Д., Гапон А.Е., Склярова О.А., Чернигова С.Е. Гидрохимические характеристики поверхностного стока озера Байкал (1997-2003гг.) // ДАН. – 2005. – №5. – С. 1-5.

Ломоносов И.С., Яновский Л.М., Брюханова Н.Н. Основные качественные показатели вод Прибайкалья и их влияние на человека (Сообщение 1) // Сибирский медицинский журнал. – 2009. – № 3. – С. 110-113.

Шишелова Т.И., Герасимова Е.О. Проблемы водоснабжения и водоотведения в Иркутске и Иркутской области // Успехи современного естествознания. – 2010. – № 10. – С. 67-68.

## **МЫШЬЯК В КОМПОНЕНТАХ ЛАНДШАФТА ПРИРОДНОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ АНОМАЛИИ ЗАБАЙКАЛЬСКОГО КРАЯ (НА ПРИМЕРЕ ШЕРЛОВОГОРСКОГО ГОРНОРУДНОГО РАЙОНА)**

Солодухина М.А.

*ИПРЭК СО РАН, Чита, mabn@ya.ru*

Шерловогорский горнорудный район находится на юго-востоке Забайкальского края, в Борзинском административном районе, северо-восточнее поселка Шерловая Гора. Здесь расположено одноименное висмут-бериллий-олово-вольфрамовое месторождение с наложенной мышьяковой минерализацией, крупное олово-полиметаллическое месторождение Сопка Большая и находящееся к востоку от него месторождение Восточная аномалия. Олово-полиметаллическую руду добывали открытым способом, вследствие чего образовались техногенные массивы, карьер, которым до 1993 года отрабатывалось олово-полиметаллическое месторождение, хвостохранилище обогатительной фабрики бывшего ГОКа, а также отвалы горных пород вскрыши, склады бедных и подготовленных к переработке руд, мелкие карьеры и отвалы разрабатывавшихся висмут-олово-вольфрамовых россыпей.

Участки отбора проб представляют собой природные и антропогенные ландшафты. На каждом участке наблюдения проводили по точкам, хорошо изученным в геологическом отношении. Отбор почвенных проб проводили в соответствии с ГОСТ 17.4.4. 02–84 и по искусственным обнажениям. Доминантные виды растений отбирали и промывали сначала струей проточной воды, а после дистиллированной, и высушивали до воздушно-сухого состояния. Химический анализ проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрофотометре ICP-MS Elan DRC II PerkinElmer (нижний порог определения мышьяка – НПО = 0,01 ppb) в Хабаровском инновационно-аналитическом центре Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, аналитики В.Е. Зазулина, А.Ю. Лушникова, Е.М. Голубева и Д.В. Авдеев. Почвенные образцы анализировали методом РФА (НПО = 5 мг/кг) в Геологическом институте СО РАН, аналитики Б.Ж. Жалсараев, Ж.Ш. Ринчинова.

Природно-техногенные ландшафты в пределах района представлены собственно олово-вольфрам-висмут-бериллиевым месторождением – Шерловая Гора, где идет старательская добыча самоцветов с применением самоходной землеройной техники, и месторождение касситерит-силикатной формации Аплитовый отрог. Геотехногенные ландшафты представлены карьером, хвостохранилищем, складами и отвалами бедных и

Таблица 1. Среднее содержание мышьяка в почве и технозомах района на разных участках, г/т

Ландшафт	Место отбора	Особенность почв		Статистические характеристики					
		pH	Eh, мВ	x	σ	σ/ x	x/кларк	x/ПДК	n
Природно-техногенный	Точка 1.	-	-	152,5	35	0,23	30,5	76,3	12
	Точка 2.	-	-	296,7	42	0,14	59,3	148,4	6
	Точка 3.	-	-	168	24	0,14	33,6	84,0	5
	Точка 4.	-	-	433,3	204	0,47	86,7	216,7	6
	Точка 5.1. Участок Поднебесных (Жила Новая)	6,2	390	1614	1033	0,64	322,8	807,0	15
	Точка 5.2. Участок Поднебесных	6,1	359	573,5	331	0,59	114,7	286,8	56
	Точка 6. Сопка Обвинская (западный склон)	6,5	190	601,3	418	0,7	120,3	300,7	36
	Точка 7. Сопка Обвинская (вершина)	5,9	399	817,5	457	0,56	163,5	408,8	4
	Точка 8.1. Падь Лукаво-Золотая	6,0	255	2010,8	5056	2,51	402,2	1005,4	12
	Точка 8.2. Участок Пятисотка	7,0	304	554,2	140	0,25	110,8	277,1	5
	Точка 8.3. Аплитовый отрог	-	-	336,3	166	0,49	67,3	168,2	8
	Точка 8.4. Сопка Лукавая (восточный склон)	7,1	290	176,4	198	1,12	35,3	88,2	23
	Точка 9. Сопка Мелехинская	5,3	400	219,4	144	0,66	43,9	109,7	14
Геотехногенный	Точка 10.1. Карьер	7,5	352	416,2	409	0,99	83,2	208,1	4
	Точка 10.2. Карьер	8,9	281	216,6	307	1,42	43,3	108,3	10
	Точка 10.3. Карьер	7,4	177	204	-	-	40,8	102,0	1
	Точка 10.4. Карьер	8,2	298	268,7	-	-	53,7	134,4	1
	Точка 10.5. Карьер	7,5	352	482,2	360	0,75	96,4	241,1	16
	Точка 11. Северный отвал	7,7	339	577,7	412	0,71	115,5	288,9	7
	Точка 12.1. Хвостохранилище	8,3	200	560,7	316	0,56	112,1	280,4	14
	Точка 12.2. Хвостохранилище	9,0	280	547	335	0,61	109,4	273,5	14
	Точка 12.3. Хвостохранилище	6,5	386	482,2	359	0,75	96,4	241,1	16
Природный	Точка 14.1. Фоновый участок	6,42	287	11,3	542	0,48	2,3	5,7	5

забалансовых пород и руд, а также отвалами, образовавшимися в результате отработки россыпных месторождений вольфрама и висмута. Фоновый участок, природного ландшафта был выбран вне месторождения, но в рамках влияния Шерловгорской рудомагматической системы. Важной чертой этой системы является присутствие мышьяка во всех месторождениях и рудопроявлениях олова, вольфрама, цветных металлов и самоцветов. Мышьяк присутствует практически во всех типах горных пород, но его концентрации варьируют довольно широко. Повышенные и ураганские концентрации мышьяка характерны для горных пород основного состава, для гранитов подвергшихся грейзенизации (до 0,126 %), а также для гранитов и основных пород в зоне гипергенеза.

Мышьяк установлен на всех участках, продуктивных на камнесамоцветное сырье, является примесью в кварце, молибдените (до 0,6 %), во флюорите (до 300 г/т), в пирите (до 2 %) [Бойко и др., 1982]. Его максимальные концентрации установлены в гранитах (до 0,4 %), грейзенах (до 1,47 %), миароловых гранитах (до 0,04 %), в продуктах их гипергенного изменения на разных участках месторождения Шерловая Гора. В горных породах карьера Сопки Большая также установлены его высокие, порой ураганские содержания, достигающие 1 %.

**Таблица 2.** Геохимический фон содержания мышьяка в почвообразующих породах, почвах, техноземе и в растениях Шерловгорского горнорудного района.

Ландшафт	Название проб	Содержание, мг/кг			V, %	n
		x	Min	Max		
Природно-техногенный	Почвообразующие горные породы	915,6	17	14700	195	119
	Почва	607,9	3	18000	216	202
	Растения	13,76	Ниже НПО	847,29	320	312 (4680)
Геотехногенный	Технозем	334	2,5	1700	109	83
	Растения	5,05	Ниже НПО	47,65	145	143 (2145)
Природный	Почвообразующие горные породы	Ниже НПО	-	-	-	5
	Почва	11,3	2,5	27	48	5
	Растения	0,46	Ниже НПО	6,01	200	76 (1140)

Примечание: n – число проб. В скобках дано общее содержание экземпляров растений в массиве проб.

Основным источником мышьяка в ландшафте являются горные породы геологического субстрата, собственные минералы мышьяка, продукты их гипергенного изменения, а также другие рудообразующие минералы, где мышьяк является примесью.

Поскольку почвообразующие горные породы в значительной степени обогащены мышьяком, то и почвы наследуют его высокие концентрации. На разных точках наблюдения его содержания в почвообразующих породах и почвах различные, но варьируют довольно широко (от 2,5 г/т в почвах фонового участка до 18000 г/т в пади

Лукаво-Золотой). Средние содержания мышьяка по участкам значительно превышают кларк и ПДК (табл. 1). Это связано, прежде всего, с геологическим строением района.

На участках в почвообразующих породах, представленных четвертичными аллювиально-пролювиальными отложениями (пески, супеси, суглинки, глины, галечники, щебень), были выявлены минимальные содержания (Т. 1-4). Его средние и

максимальные концентрации обнаружены в природно-техногенном ландшафте на участках Жилы Новой (Т. 5.1) и на Сопке Мелехинской (Т. 9). Установлено, что на участках, где почвообразующей породой служат продукты разрушения мезозойских гранитоидов и грейзенов, содержание в них мышьяка не превышает 660 г/т. На участках пади Лукаво-Золотой (Т. 8.1) и на восточном склоне Сопки Лукавой (Т. 8.4), где почвообразующие породы представлены продуктами разрушения палеозойских диоритовых порфириров и порфириров, габбро-диоритов и диоритов, содержание в них мышьяка еще меньше (до 375 г/т). Существенные отличия, выражающиеся в аномально высоких концентрациях, выявлены на Жиле Новой, участке Поднебесных и Сопке Мелехинской (Т. 5.1.-5.2. и Т. 9). Здесь в тех же мезозойских гранитоидах и грейзенах, обнаружены содержания мышьяка, превышающие кларк в 1000 и более раз. Это объясняется тем, что на этих точках, кроме указанных горных пород, развиты зоны рудной минерализации. На Жиле Новой и участке Поднебесных на кварц-белилл-топазовые жилы наложена поздняя арсенопиритовая минерализация, а на Сопке Мелехинской развита зона окисления сульфидных руд, где мышьяк представлен в форме скородита [Солодухина и др., 2010].

Основным носителем аномальных концентраций служат арсенопирит и скородит.

Несмотря на высокие содержания мышьяка в почвах Шерловогорского горнорудного района, подвижность его весьма ограничена. Особенности почвообразования в аридном климате и геохимические условия среды (рН и Eh почв, наличие в них реакционного железа и алюминия), препятствуют миграции мышьяка в ландшафте. Известно, что в почвах природно-техногенного и геотехногенного ландшафтов присутствуют в основном, его неподвижные формы [Корешкова, Юргенсон, 2010].

Содержание мышьяка в природно-техногенном делювии карьера меньше, чем в почвах природно-техногенного ландшафта и техноземе Северного отвала и хвостохранилища.

Геохимический фон содержания мышьяка в разных ландшафтах Шерловогорского горнорудного района различен. Поведение мышьяка в системе горные породы – почва – растения определяется как природными процессами эволюции ландшафта, так и геотехногенезом. Несмотря на высокие, порой ураганные содержания мышьяка в питающей среде, растения захватывают лишь малую его часть, КБП мышьяка растениями района довольно низкий (0,000001-1,83). Интенсивность биологического поглощения мышьяка растениями не зависит от его валового содержания в питающей среде (коэффициент корреляции – 0,1).

#### *Литература:*

Бойко С.М., Трошин Ю.П., Маркова М.Е., Михеева Э.И., Алексеева Н.И. Элементы-примеси в касситеритах оловорудных месторождений как индикатор зонального распределения компонентов в рудных телах // Зап. Забайк. фил. Геогр. о-ва СССР. – 1982. – вып.48. – С. 39-43.

Солодухина М.А., Юргенсон Г.А., Смирнова О.К. Мышьяк в почвах Шерловогорского рудного района // Вестник ЗабЦ РАЕН. – 2010. – № 1 (3). – С. 15-19.

Корешкова Ю.В., Юргенсон Г.А. Формы нахождения мышьяка в почвогрунтах Шерловогорского горнорудного района Забайкальского края // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды III Всероссийского симпозиума с международным участием и IX Всероссийских чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана 29 ноября – 2 декабря 2010 г. Чита, Россия. – Чита: Изд-во ЗабГГПУ. – 2010. – С 19-22.

## ЦЕНТРЫ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЛЕДОВ ДРЕВНЕГО ЖЕЛЕЗОДЕЛАТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ЗАПАДНОМ ПРИБАЙКАЛЬЕ

Степанов И.С.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, ivanstep208@inbox.ru*

В истории человечества важнейшую роль сыграл железный век, когда распространение железных орудий послужило резким толчком в развитии существующих и зарождении новых культур и цивилизаций.

Эпоха железа началась с того самого момента, как человек познал технологию плавки руды в железо, из которого затем он выковал орудия, существенно повышающие производительность труда. Теперь человек мог производить больше ресурсов, чем потреблял сам, благодаря чему у него оставалось свободное время, необходимое для своего дальнейшего прогресса. Железоделательные центры, где происходила выплавка железа из руды, всегда вызывали глубокий интерес к их изучению. И во всем мире существовали одни и те же проблемы: откуда поступала руда, каков ее состав, технологии древнего производства их эволюция и миграция от одних народов к другим.

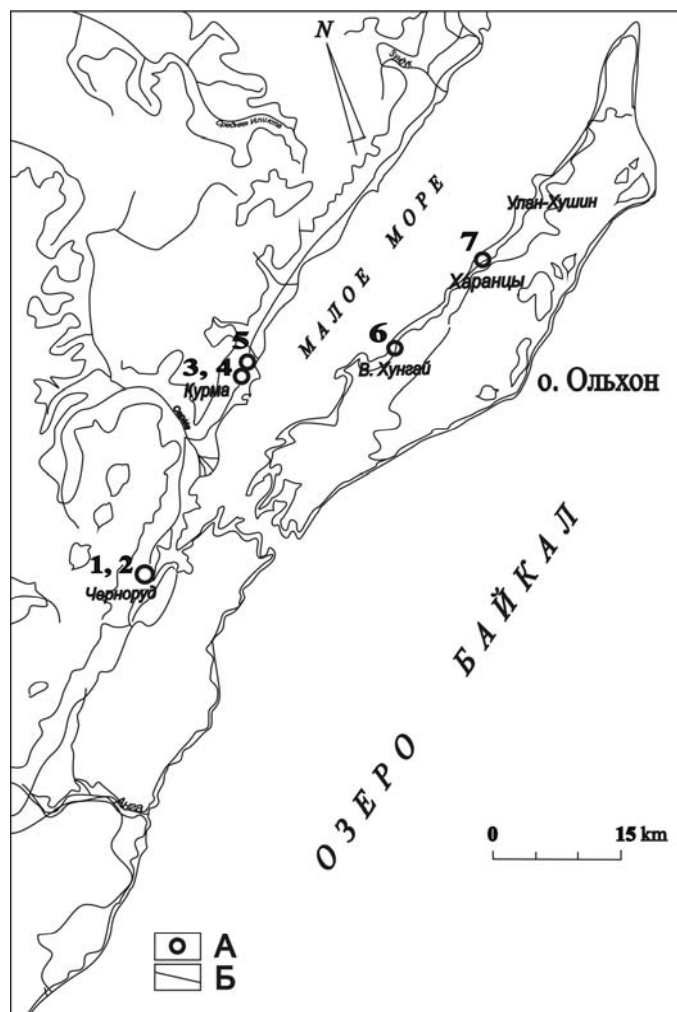
На территории Сибири носителями древних технологий железа были различные степные кочевые культуры и цивилизация Китая. За последнее десятилетие было установлено, что Западное Прибайкалье (рис. 1) являлось одной из крупнейших железоделательных провинций [Кожевников и др., 2001].

Здесь установлено по крайней мере 7 центров, где в конце I тыс. до н.э. - I тыс. н.э. получали железо. В Приольхонье известны Барун-Хал II, Барун-Хал III, которые находятся в пади Барун-Хал к западу от пос. Черноруд, Курма VIII, Курма XXVIII и Курминское озеро I, расположенные к северу от с. Курма [Харинский, Снопков, 2004]. На о. Ольхон это центры Харанса VI близ пос. Харанцы и Восточный Хунгай близ одноименного мыса [Кустов, 2008]. Кроме того, известны находки остатков металлургических комплексов, на одной из стоянок вблизи Улан-Хушинского залива [Иванова и др., 2007]. Во всех этих центрах, судя по следам древнего железоделательного производства, использовался один и тот же простейший сыродутный метод.

Ранняя горная металлургия железа включала в себя комплекс операций: выплавку из руды гетерогенного по составу, губчатого железа - крицы, ее очистку от шлаков и примесей, ковку слитка для дальнейшей кузнечной обработки. К древним горно-металлургическим следам, дошедшим до нашего времени, относят железоплавильные горны, их глиняную футеровку, крицу, шлаки, и руду, недалеко от залежей, которой строились железоделательные центры, с целью сокращения работ по ее транспортировке.

В мире известно два главных типа сыродутных горнов: ямные горны и наземные горны. Ямные горны – это обмазанные глиной ямы. Они располагались за пределами селений на склонах гор, так как руда выделяла удушливые газы при плавлении. Подача воздуха, как правило, осуществлялась при помощи мехов. Наземные горны представляли поверхностные сооружения из огнеупорного материала, в которых использовались естественные потоки воздуха, и иногда применялось ручное дутье.

В Западном Прибайкалье были широко распространены ямные горны, обнаруженные во всех железоделательных центрах, кроме Восточного Хунгая, где имел место наземный горн. Вероятнее всего, наземные горны просто не сохранились ввиду своей уязвимой конструкции. Ямные же горны после прекращения работы обычно заполнялись отходами производства и в таком виде доходили до нашего времени.



**Рис. 1.** Карта расположения железодельных центров Западного Прибайкалья: А – железодельные центры: 1 – Барун Хал I, 2 – Барун Хал II, 3 – Курма XVIII, 4 – Курма XXVIII, 5 – Курминское озеро I, 6 – Восточный Хунгай, 7 – Харанса VI. Б – граница степи.

Железные шлаки – это легкоплавкие продукты химических реакций, протекающих в камере горна между компонентами железной руды, горючим газом (CO) и кремнеземом (SiO<sub>2</sub>). Приблизительный химический состав сыродутных шлаков, описывается формулой: FeO+Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Агрегаты состоят из дендритов вюстита, реек фаялита и стекляннй матрицы [Buchwald, 2005]. Шлаковая масса создавала среду, которая защищала формирующуюся металлическую крицу от вредных окислов в камере горна, а также выполняла важную функцию по сбору и концентрации в себе нежелательных примесей руды, угля и футеровки, которые образуются в процессе выплавки металла [Pryse, Natarintu, 2009]. Сравнительный анализ по химическому составу шлаков с разных центров в пределах одной провинции послужит общей характеристикой железодельного производства на ее территории и выявит технологическую специфику каждого отдельно взятого центра [Paynter, 2006].

По морфологии и физическим свойствам большинство исследуемых шлаков Западного Прибайкалья соответствуют шлакам сыродутного способа получения железа, подразделяющимся на горновые и выпускные [Кожевников, 2004]. Горновые шлаки отличаются высокой пористостью и имеют удельный вес: 3-4 г/см<sup>3</sup>, что указывает на высокую плотность слагающего их вещества. Для них характерна повышенная магнитность и включения зерен металлической фазы. Вероятно, такие шлаки - остатки не



до конца прореагировавшей руды [Kozhevnikov и др., 2003]. Выпускные шлаки представляют плотные немагнитные массы натечных форм, фактически, являясь потоками застывшего расплава. Удельный вес:  $3 \text{ г/см}^3$ . В них зачастую различаются гладкая верхняя поверхность и неровная нижняя, несущая на себе отпечатки земной поверхности. Выпускные шлаки не содержат крупных зерен железной фазы. В горне с шлаковыпускным каналом их количество существенно превышает количество горновых шлаков.

Шлаки железодельных центров Приольхонья довольно разнообразны, однако ввиду своего облика все выпускные шлаки похожи друг на друга и их главное отличие – по цвету налетов на их поверхности. Отдельные разновидности были подвержены коррозии, отчего имеют охристую корку. У некоторых выпускных шлаков в поперечном срезе наблюдается цветовая зональность, что указывает на постепенный рост шлака из расплава и гетерогенную природу этих образований. Многообразие структур и текстур характеризует горновой тип шлаков. Среди них наблюдаются массивные, напоминающие структуры руд, средне- и мелкозернистые, мелко- и крупнопористые, пузырчатые с полостями правильных (круглая, овальная) и искаженных правильных (сплюснутых, вытянутых, сдвинутых вдоль оси) форм.

Среди шлаков Харанса VI преобладает выпускной тип. Для него характерен равномерно черный цвет на поверхности и в поперечном сечении, металлический блеск. Горновой тип шлаков однообразен, он отличается низкой пористостью и мелким размером искаженных по форме пор, небольшими (до 1 мм) включениями железной фазы.

Шлаки Восточного Хунгая имеют плотную безпористую текстуру и морфологию выпускных шлаков. По высокому удельному весу, высокой магнитности, сильно окисленным поверхностям походят на горновой тип. Их общая масса сравнительно мала: 5-10 кг.

Шлаки со стоянки близ Улан-Хушинского залива довольно специфичны. Это выражается в высоком содержании железной фазы, которая встречается в виде крупных зерен (до 5 мм) и прожилок, чего не наблюдается в других центрах. Цвет поверхности: черный. Отдельные образцы в поперечном сечении имеют плоско-вогнутую (линзовидную) форму.

Глиняная футеровка – материал, благодаря которому в горне поддерживалась температура достаточно высокая для восстановления железа из руды. Футеровка, облицовывающая горн, всегда остеклована с внутренней стороны и содержит мелкие частицы магнетита вследствие воздействия мощного воздушного потока, вырывающегося из сопла мехов. Огнеупорные свойства футеровки прежде всего обусловлены наличием кварца, как главного минерала глинистых пород, а также добавками кварцевого песка в качестве отошителя и флюса [Харинский, 2004]. Помимо кварца в Прибайкальской железодельной провинции роль флюса выполняли добавки мрамора и кусочков раковин, отпечатки которых наблюдаются в шлаках.

Хрупкие остатки футеровки разных железодельных центров Западного Прибайкалья схожи между собой. В основном все они представляют слоистый материал, где различаются черная стеклянная зона с твердостью 6 и раковистым изломом; и нижняя оранжево-розовая глиняная зона твердостью 1-2 и землистым изломом. Между этими слоями часто наблюдается пемзовидный шлак мелкопузырчатой текстуры и низкого удельного веса:  $2.5 \text{ г/см}^3$ , доминирующей фазой в котором, также как и в верхнем слое, является силикатное стекло.

Из всех рассмотренных образцов глиняные кирпичи горнов железодельного центра Курминское озеро – I с крупноволокнистой слоистой текстурой оказались наиболее прочными. Вероятно, это связано с присутствием слюды в местных глинистых породах, и ее свойством увеличивать объем при нагревании [Снопков, Репина, 2004].

Массивные разновидности футеровочных кирпичей розового цвета из пади Барун-Хал тоже имели повышенную прочность.

Среди немногочисленных находок руды, найденной в пределах рассматриваемой территории - гематитовая галька. Близ центров Барун-Хал II и Барун-Хал III на левобережье реки Кучулги находится залежь порошковатых железных охр с включениями комового бурого железняка размером до нескольких сантиметров. Вероятно, именно ее добывали местные металлурги [Кожевников и др., 2001]. Рядом с центрами Харанса VI и Восточный Хунгай на острове Ольхон существует древняя довольно мощная кора выветривания. Возможно, гематитовые руды, находящиеся в ней в виде линз и прожилков, также использовались для выплавки железа.

Все железоделательные центры Западного Прибайкалья на значительной территории имели общие черты в технологии получения железа, что свидетельствует о миграции древней технологии у некогда проживавших здесь кочевых народов. Сходство выражалось в использовании ямного типа горна со шлаковыпускным каналом, материале его футеровки и применении таких флюсующих добавок, как мрамор и кусочки раковин. Тем не менее, шлаки каждого из центров довольно специфичны, что указывает на неповторимость отдельной плавки в сыродутном процессе. Рассмотренные выше особенности следов древнего железоделательного производства, пока лишь умозрительны, так как не имеют под собой твердой аналитической основы, полученной при помощи геохимических и минералогических методов, однако такого рода исследования планируется предпринять в ближайшем будущем.

#### *Литература:*

Иванова Г.Н, Левицкий В.И., Павлова Е.А. Вещественный состав материала железоделательного производства на острове Ольхон // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка месторождений рудных месторождений. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – 2007. – вып 4(30). – С. 100-111.

Кожевников Н.О., Кожевников О.К., Харинский А.В. Вещественный состав и магнетизм древних металлургических шлаков окрестностей пос. Черноруд // Геофизика на пороге третьего тысячелетия. Труды второй Байкальской молодежной школы-семинара. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – 2001. – С. 51-74.

Кожевников Н.О., Кожевников О.К., Харинский А.В. О рудно-сырьевой базе древнего производства железа на Ольхоне и в Приольхонье. // Геофизика на пороге третьего тысячелетия. Труды второй Байкальской молодежной школы-семинара. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – 2001. – С.106 -114.

Кожевников Н.О. Шлаки и другие материальные свидетельства древней металлургии железа // Известия Лаборатории древних технологий. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – 2004. – вып. 2. – С.188-192.

Кустов М.С. Отчет о проведении археологических спасательных работ на территории стоянки Харанса VI на о. Ольхон Ольхонского района Иркутской области летом 2007 года: Неопубликованный отчет. – Иркутск. – 2008. – 58 с.

Харинский А.В., Снопков С.В. Производство железа населением Приольхонья в Елгинское время // Известия Лаборатории древних технологий. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – 2004. – вып.2. – С.167-187.

Снопков С.В., Репина И.А. Использование кирпичей при сооружении железовосстановительных горнов в Прибайкалье. Известия Лаборатории древних технологий. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – 2004. – вып. 2. – С. 111-113.

Buchwald V. F., 2005, Iron and steel in ancient times. Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. 372 p.

Kozhevnikov, N.O., Kozhevnikov, O.K., Kharinsky, A. V., and Urvat, M. Chemical composition and magnetism of ancient metallurgical slags from the Chernorud site on the western shore of Lake Baikal. Archaeometallurgy in Europe. Proc. Int. Conf. – Milan. – 2003. – V. 1. – 525-534.

Paynter S. Regional variations in bloomery smelting slag of the Iron Age and Romano-British Periods, Archaeometry. – 2006. – 48, 2. – С. 271-292.

Pryce T. O., Natapintu S. Smelting iron from laterite: technical possibility or ethnographic aberration? – Asian Perspectives. – 2009. – V. 48(2). – С. 249-264.

# ЕЗО В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ ОЗЕР АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ (ОЗЕРО МАСЕЛЬГСКОЕ, КЕНОЗЕРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПАРК)

Титова К.В.

*ИЭПС УрО РАН, Архангельск, ksyu\_sev@mail.ru*

Железо – это наиболее распространенный в природной среде элемент (кларк его в земной коре равен 4.65), который играет важную роль в окислительно-восстановительных процессах, процессах трансформации и перераспределения органических и минеральных соединений в водоемах.

Источники поступления соединений железа в воду и поровый раствор илов различных водоемов – железосодержащие минералы, грунтовые и подземные воды, минерализация органического вещества на водосборе и в самом водоеме.

Поступают на дно водоемов соединения железа в виде кластического (обломочного) материала, разнообразных коллоидных взвесей и железо-органических комплексов. Адсорбция, растворение и комплексообразование – основные процессы, определяющие формы нахождения железа. Среди форм нахождения железа в твердой фазе часто принято выделять помимо общего железа, его минеральные формы (кристаллические, аморфные), органические и остаточные (неизвлекаемые).

Соединения железа аккумулируются на дне водных объектов. Дальнейшая их судьба в анаэробных условиях донных отложений в значительной степени зависит от формы нахождения, соотношения аморфного и кристаллического железа.

В процессах перераспределения химических соединений внутри осадка и в обмене с придонной водой, имеющих физико-химическую или биологическую (как правило, микробиологическую) природу, участвуют в первую очередь реакционноспособные формы химических элементов, растворенные в иловой воде или переходящие в раствор (или в осадок) при соответствующем изменении условий.

Объектом исследования в данной работе выступило озеро Масельгское – Кенозерский национальный парк (КНП). Расположен в юго-западной части Архангельской области. На территории Парка находится около 150 больших и малых озер. К категории крупных озер принадлежат Кенозеро и Лекшмозеро. К малым – Масельгское, Вильно, Саргозеро и др. Максимальные глубины озер колеблются от 5 до 68 м.

Водосборные площади водоемов Кенозерской группы, Лекшмозера и озера Вильно являются частью водосборных бассейнов левых притоков реки Онеги (рек Кена и Лекшма и др.), впадающих в Онежский залив Белого моря. Бассейны озер Масельского, Наглимозера входят в водосборный бассейн Балтийского моря.

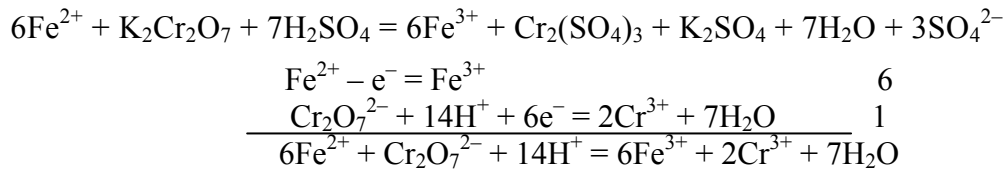
Бассейны озер КНП расположены в пределах геоморфологической области Поозерья, являющейся частью провинции ледниковых и плоских равнин на Русской платформе.

Водосборы озер Лекшмозеро, Масельгское и Вильно сложены каменноугольными известняками, мергелями. Все эти коренные породы сверху закрыты плащом рыхлых четвертичных отложений, представленных в районе Лекшмозера карбонатной мореной. Котловины озер имеют ледниковое и ледниково-тектоническое происхождение. Исследуемые озера являются маловодообменными, то есть в них преобладают внутриводоемные процессы.

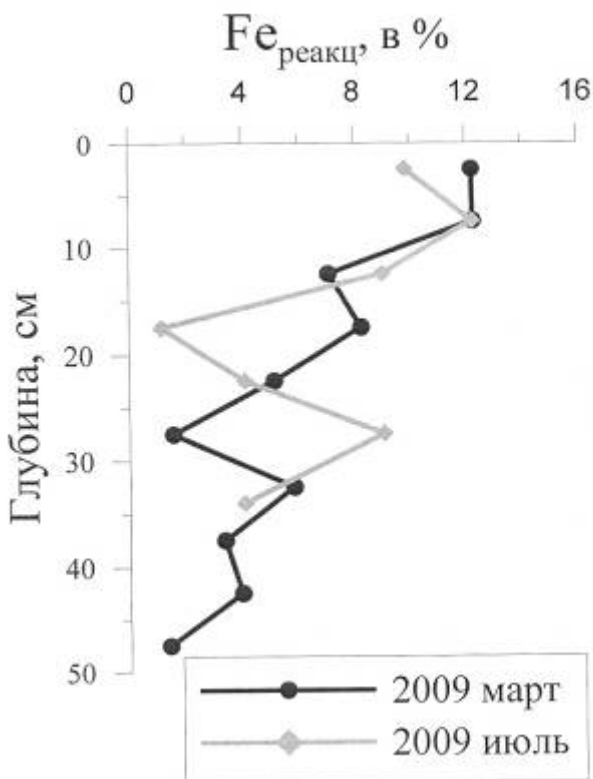
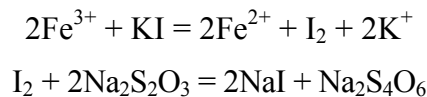
Выбор станций отбора на озерах Кенозерского национального парка обусловлен их морфометрическими и гидрографическими особенностями.

Исследуемые нами донные осадки были отобраны на глубоководной станции озера Масельгское (около 20 м) в марте и июле 2009 года. Средняя глубина озера 3 м. Осадки отбирались прямоточной грунтовой трубкой с дискретностью 5 см.

В настоящей работе определение реакционноспособных форм железа производится из растворов после экстракции донных осадков натуральной влажности 3,5 N серной кислотой, извлекающей в отсутствие нагревания железо из аморфных и слабо кристаллизованных гидроксидов и железосодержащих минералов. Железо(II) определялось дихроматометрически. Один миллилитр 0,01 N  $K_2Cr_2O_7$  соответствует 0,0005585 г  $Fe^{2+}$ :



Железо (III) определяется йодометрически. Один миллилитр 0,01 N раствора  $Na_2S_2O_3$  соответствует 0,0005585 г  $Fe^{3+}$ :



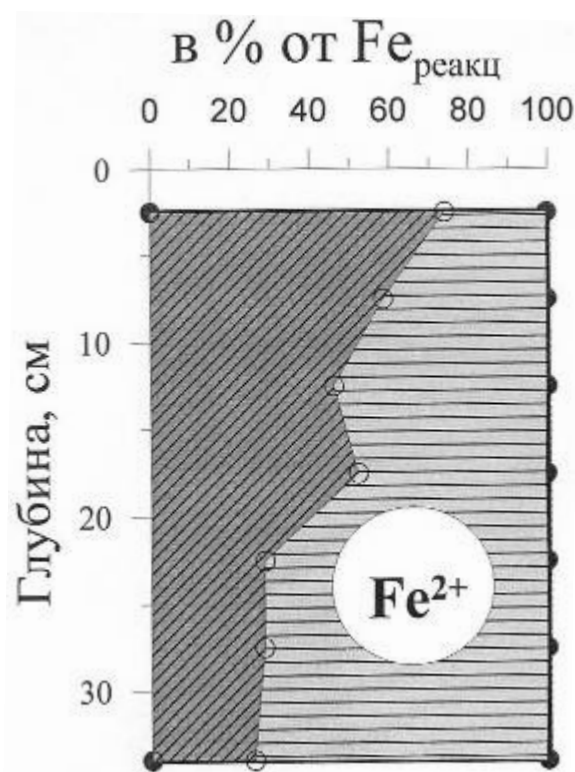
Общее содержание реакционноспособного железа ( $Fe_{реакц}$ ) (здесь и далее в расчете на сухой осадок) составило в марте 6,12 % (1,12 % – 12,28 %), в июле – 7,07 % (1,15 % – 12,25 %). Причем, максимум концентраций в зимний период примерно одинаков на двух верхних горизонтах (12,2-12,3)%, а в летний – приходится на подповерхностный горизонт 5-10 см (12,2 %) (рис. 1).

По мере углубления в толщу отложений общее содержание реакционноспособного железа в оба сезона заметно уменьшалось.

Рис. 1. Содержание  $Fe_{реакц}$

Следует отметить, что как зимой, так и летом в верхнем слое осадков доминировала окисленная форма реакционноспособного железа 82 и 74 % соответственно, что, скорее всего,

связано с окислением железа в водной толще в аэробных условиях и оседанием малорастворимого  $\text{FeOOH}$  на дно. По мере углубления в толщу отложений отмечена тенденция к увеличению доли железа (II) в составе  $\text{Fe}_{\text{реакц}}$ , причем на нижних горизонтах осадков эта форма железа становится преобладающей – 57 % в марте и 73 % в июле (рис. 2).



**Рис. 2.** Соотношение форм  $\text{Fe}_{\text{реакц}}$  в его составе.

Связать наблюдаемое, возможно, следует с процессами восстановительного типа диагенеза (преобразования) осадков, активирующим началом которого является наличие в осадках органического вещества. Для всех горизонтов исследованных иловых осадков его количество составляло более 10 %. Расходом этой органики на восстановительные процессы и объясняется преобладание восстановленной формы железа в нижних обедненных кислородом слоях донных отложений.  $\text{Fe(II)}$  переходит в иловую воду, пропитывающую донный осадок, и медленно диффундирует к его поверхности и затем в наддонную воду, где часть железа может связываться в малорастворимые соединения непосредственно или на границе анаэробно-аэробной зоны оно окисляется, гидролизуясь в отсутствие органических лигандов, в виде этих соединений концентрируется и тем самым вносит вклад в общее содержание реакционноспособного железа поверхностного слоя осадков.

## ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И ПОЧВОГРУНТАХ г. ИРКУТСКА

Халбаев В.Л.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, valhalla87@mail.ru*

Тяжелые металлы (ТМ) считаются самыми опасными среди многочисленных веществ, загрязняющих окружающую среду.

Основными источниками поступления и их последующего рассеяния и миграции являются: ТЭЦ, котельные, автотранспорт, промышленные предприятия, сельскохозяйственные удобрения и т.д. ТМ попадают в почву из воздуха в виде твердых или жидких осадков. Лесные массивы с их развитой контактирующей поверхностью особенно интенсивно задерживают тяжелые металлы, при этом в первую очередь удерживают наиболее мелкие частицы.

Опасность загрязнения тяжелыми металлами из воздуха в равной степени значима для любых почв. Ионы тяжелых металлов способны специфически адсорбироваться почвами с образованием относительно прочных связей с некоторыми поверхностными функциональными группами.

Образование комплексных соединений металлов с органическим веществом почвы способствует выведению излишних масс металлов из миграционных циклов на длительное время. Прочность фиксации разных металлов в органическом веществе почв неодинакова. Наиболее прочно закрепляется ртуть, прочно связывается свинец, менее прочно – медь, еще менее – цинк и кадмий. Загрязнение почв металлами приводит к изменению видового состава комплекса почвенных микроорганизмов. Происходит значительное сокращение видового разнообразия комплекса почвенных микромицетов (грибы и грибоподобные организмы) и появление новых, устойчивых к тяжелым металлам, микромицетов.

Почва является особой формой биосферы: ее слой не только накапливает все загрязняющие вещества, но и выступает как природный переносчик химических элементов в атмосферу, в гидросферу, в растения, в продукты питания и далее в животных и человека. Металлы сравнительно легко накапливаются в почвах, но трудно и медленно из нее удаляются. Период полураспада из почвы тяжелых металлов составляет: для свинца – от 740 до 5900 лет, для цинка – от 70 до 510 лет, для кадмия – от 13 до 110 лет и для меди – от 310 до 1500 лет [Проблемы ..., 2010].

Процесс трансформации поступивших в почву в процессе техногенеза тяжелых металлов включает следующие стадии: 1) преобразование оксидов тяжелых металлов в гидроксиды (карбонаты, гидрокарбонаты); 2) растворение гидроксидов (карбонатов, гидрокарбонатов) тяжелых металлов и адсорбция соответствующих катионов тяжелых металлов твердыми фазами почв; 3) образование фосфатов тяжелых металлов и их соединений с органическими веществами почвы [Дмитриев, Фрумин, 2004].

Для каждого химического элемента существует свой определенный средний уровень концентрации в различных компонентах географической оболочки – горных породах, водах, живом веществе, атмосферном воздухе, почве. При превышении этого уровня в деятельности организмов появляются заметные нарушения.

На общем фоне выделяются участки, для которых характерно избыточное или недостаточное содержание тех или иных элементов в среде. Это геохимические аномалии (положительные или отрицательные), которые, так или иначе, воздействуют на растения, животных, человека, способствуя развитию эндемических заболеваний биогеохимической природы – болезней, постоянно существующих на ограниченной территории и причинно связанных с ее климатогеографическими, в том числе биогеохимическими и техногенными факторами [Рустембекова, Барабошкина, 2006].

Например, недостаток цинка в почвах (до 30 мг/кг) приводит к карликовому росту растений и животных, а его избыток (более 70 мг/кг) – к угнетению окислительных процессов и анемии. Недостаток меди (меньше 6-15 мг/кг) обуславливает анемию, заболевания костной системы, а ее избыток (более 60 мг/кг) – поражение печени, анемию, желтуху [Бондарев, 1976].

В связи с выше изложенным, цель исследования заключалась в изучении особенностей распределения содержаний некоторых тяжелых металлов (ртуть, кадмий,

свинец, цинк) в почвах и почвогрунтах г. Иркутска и его окружения, где были отобраны и проанализированы пробы почв.

Анализ валового содержания ТМ в пробах почв и почвогрунтов проводился в Институте геохимии СО РАН методами атомной абсорбции и атомно-эмиссионного анализа. Аналитики: Л.Д. Андрулайтис, О.С. Рязанцева – Hg; М.Г. Кажарская – Cd; О.В. Зарубина – Pb и Zn.

Пробы почв и почвогрунтов были отобраны летом (июнь-август) 2010 года по заранее составленной и адаптированной карте масштаба 1:100000 по довольно равномерной сети. Исследуемая территория разбивалась на участки 1000х1000м, на каждом из которых методом «конверта» отбиралась одна обобщенная проба (четыре единичных пробы по углам квадрата, одна – в центре, после чего все навески объединялись в одну пробу) [Охрана природы. Почвы..., 2000]. Глубина пробоотбора составляла до 10 см. В итоге было отобрано и проанализировано 194 пробы почв.

Согласно полученным данным, в верхних горизонтах почв и почвогрунтах г. Иркутска выявлены различные содержания некоторых ТМ.

**Ртуть** содержится в количестве от 0,0029 до 2,675 мг/кг (табл. 1). Средняя концентрация составляет 0,095 мг/кг, что в 9,5 раз выше кларка в почве (0,01 мг/кг) [Иванов, 1997], в 3,5 раза выше локального фона для Иркутска (медиана) в почвах (0,027 мг/кг), но в 22,1 раза ниже ПДК (2,1 мг/кг) [Контроль..., 1998]. Наибольшая концентрация Hg в почвах отмечена в Ленинском районе вблизи авиазавода «Иркут», Иркутского Завода Металлоконструкций и большого количества несанкционированных свалок и составляет от 1,7-2,675 мг/кг, что превышает значение локального фона в 81 раз, а ПДК – в 1,04 раза.

**Кадмий** содержится в количестве 0,05-11,5 мг/кг (табл. 1). Средняя концентрация составляет 0,32 мг/кг, что в 16 раз выше локального фона для г. Иркутска (медиана) в почвах (0,02 мг/кг) и в 0,16 раза ниже ОДК (2 мг/кг) [Контроль..., 1998]. Высокое содержание данного металла отмечено в Ленинском районе вблизи авиазавода «Иркут», Иркутского Завода Металлоконструкций и большого количества несанкционированных свалок и составляет от 11,5 мг/кг, что превышает значение локального фона в 575 раз, а ОДК – в 5,75 раза.

**Свинец** содержится в количестве от 8,8-180 мг/кг (табл. 1). Средняя концентрация составляет 31,3 мг/кг, что в 3,13 раз выше кларка в почве (10 мг/кг) [Иванов, 1996], в 1,4 раза выше условного фона для г. Иркутска (медиана) в почвах (23 мг/кг) и в 0,2 раза ниже ОДК (130 мг/кг). Максимальное количество Pb в почвах отмечено в пос. Селиваниха, где его содержание составляет 180 мг/кг, что превышает значение локального фона в 7,8 раза, ПДК (32 мг/кг) – в 5,6 раза и ОДК – в 1,4 раза [Контроль..., 1998].

В Ленинском районе вблизи авиазавода «Иркут», Иркутского Завода Металлоконструкций, также отмечено повышенное содержание Pb. Здесь оно составляет 100 мг/кг, что превышает значение локального фона в 4,3 раз, а ПДК – в 3,1 раза.

Содержание **цинка** изменяется от 37 до 1100 мг/кг (табл. 1). Средняя концентрация цинка в почве составляет 128,1 мг/кг, что в 2,6 раз выше кларка для почв (50 мг/кг) [Иванов, 1996], в 1,3 раза выше локального фона для г. Иркутска (медиана) в почвах (96 мг/кг) и в 0,6 раза ниже ОДК (220 мг/кг). Максимальное количество Zn в почвах отмечено на окраине города вблизи предместье Рабочее, где его содержание составляет 1100 мг/кг, что превышает значение локального фона в 11,5 раза, ПДК (23 мг/кг) – в 47,8 раза и ОДК – в 5 раз [Контроль, 1998].

В Ленинском районе вблизи авиазавода «Иркут», Иркутского Завода Металлоконструкций также отмечено повышенное содержание Zn в почвах, где оно составляет 670 мг/кг, что превышает значение локального фона в 7 раз, а ОДК – в 3 раза.

**Таблица 1.** Валовое содержание ТМ в верхних горизонтах почв и почвогрунтов г. Иркутска, мг/кг

	<b>Hg, мг/кг</b>	<b>Cd, мг/кг</b>	<b>Pb, мг/кг</b>	<b>Zn, мг/кг</b>
<b>Пределы колебаний ТМ</b>	0,0029-2,675	0,05-11,5	8,8-180	37-1100
<b>Среднее содержание ТМ</b>	0,095	0,32	31,3	128,1
<b>Кларк в почве</b>	0,01	-	10	50
<b>Локальный фон</b>	0,027	0,2	23	96
<b>ПДК</b>	2,1	-	32	23
<b>ОДК</b>	-	0,5-2	32-130	55-220

Локальный фон - рассчитан на основании анализов 194 проб почв по г. Иркутску и его окружению.

Проведенные исследования показали, что в почвы и почвогрунты г. Иркутска характеризуются различным уровнем содержания Hg, Cd, Pb, Zn – от низких до относительно высоких. Однако повышенные концентрации носят локальный характер и не занимают большую площадь.

Среднее содержание ТМ в почвах и почвогрунтах города выше кларка в почвах, а также выше локального фона, рассчитанного для Иркутска. Эти данные свидетельствуют о существующем влиянии техногенной нагрузки, что характерно для крупных промышленных городов.

Таким образом, в Ленинском районе г. Иркутска вблизи авиазавода «Иркут», Иркутского Завода Металлоконструкций выявлены повышенные содержания всех четырех рассматриваемых ТМ, превышающие ПДК.

Полученные данные свидетельствуют о том, что проведение химического анализа почв крайне необходимо для контроля экологической ситуации в городе, так как определяемые поллютанты имеет 1 класс опасности.

#### *Литература:*

- Бондарев Л.Г. Ландшафты, металлы и человек. – М.: Мысль. – 1976. – С.72.  
Дмитриев В.В., Фрумин Г.Т. Экологическое нормирование и устойчивость природных систем. – СПб.: СПбГУ, РГГМУ. – 2004. – С.91-92.  
Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В6 кн. / Под ред. Э.К.Буренкова. – М.: Экология. – 1997. – Кн. 5. – Редкие d-элементы. – 576 с.  
Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В6 кн. / Под ред. Э.К.Буренкова. – М.: Экология. – 1996. – Кн. 3. – Редкие p-элементы. – 352 с.  
Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В6 кн. / Под ред. Э.К.Буренкова. – М.: Экология. – 1996. – Кн. 4. – Главные d-элементы. – 416 с.  
Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / под ред. Исаева Л.К. – СПб: эколого-аналитический информационный центр «Союз». – 1998. – 896 с.  
Охрана природы. Почвы: Сб. ГОСТов. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 2000.  
Проблемы устойчивого развития горных территорий (Материалы Дня науки, 22 апреля 2010 г.); Сев.-Осет. гос. ун-т им. К.Л. Хетагурова. Владикавказ.// Изд-во СОГУ. – 2010. – 88 с.  
Рустембекова С.А., Барабошкина Т.А. Микроэлементозы и факторы экологического риска. – М.: Университетская книга; Логос. – 2006. – 112 с.



# БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ «ПОЧВА-РАСТЕНИЕ» НА УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЯХ ПРИАНГАРЬЯ

Шергина О.В.

*СИФИБР СО РАН, Иркутск, sherolga80@mail.ru*

В настоящее время важнейшим фактором, определяющим функциональные изменения растительности и почвенного покрова, служит химическое загрязнение окружающей среды, вызванное техногенными выбросами. Специфика его воздействия заключается в нарушении биогеохимических циклов многих элементов в компонентах биогеоценозов за счет нерегулируемого привноса вещества с выбросами. Появился новый тип миграции химических элементов – техногенный, который по объему, скорости и интенсивности стал превышать их природное поступление. При этом на урбанизированных территориях поллютанты, как правило, выступают доминирующим фактором, определяющим состояние экосистем. По нашему мнению, изучение процессов биогеохимического перераспределения элементов в почвах и растениях, то есть в компонентах, которые выполняют ключевые средообразующие и средозащитные функции в экосистеме, позволяет объективно оценить интенсивность процессов техногенеза на урбанизированных территориях.

В основу исследований положен разработанный нами методологический подход к оценке экологического состояния городов [Шергина, Михайлова, 2007]. Подход базируется на выявлении и исследовании комплекса взаимосвязанных параметров древесных растений и почв на профилно-генетическом уровне и учитывает взаимообусловленное изменение этих компонентов при техногенном загрязнении.

Исследования проводились в 2002-2010 гг. в пределах промышленных городов Приангарья: Иркутска, Ангарска, Усолья-Сибирского, Шелехова, Тайшета. Эти урбанизированные территории относятся к техногенным биогеохимическим провинциям, для которых характерно распространение обширных зон загрязнения растительности и почвенного покрова [Региональный..., 1998; Экогеохимия..., 1993]. С выбросами промышленности и автотранспорта в атмосферу г. Иркутска ежегодно поступает до 155 тыс. т токсичных компонентов, г. Ангарска – до 215 тыс. т, г. Усолья-Сибирского – до 42 тыс. т, г. Шелехова – до 39 тыс. т, г. Тайшета – до 10 тыс. т [Государственный..., 2009; Обзор..., 2008].

Для изучения процессов биогеохимического перераспределения элементов в системе «почва-растение» были выбраны городские парковые и лесопарковые зоны. Объектами исследований послужили естественные серые лесные почвы с разной степенью нарушенности верхних горизонтов и древесные породы: сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.), лиственница сибирская (*Larix sibirica* Ledeb.), береза повислая (*Betula pendula* Roth.), тополь (*Populus* sp.). Всего было обследовано более 30 парков и лесопарков в городах Приангарья. Большая значимость в исследованиях отводилась изучению растений и почв на фоновых территориях, расположенных в естественных лесах региона, поскольку полученные данные служили базовыми критериями при оценке биогеохимического перераспределения элементов в урбоэкосистемах. Обследование почв осуществлялось как методом отбора проб по генетическому профилю, так и квадратно-конвертным способом усредненных проб из верхних слоев почвенного покрова [Мотузова, 1988]. Параллельно с обследованием почв на каждом ключевом участке проводился отбор проб хвои (листьев) на содержание элементов и оценивалось состояние

деревьев по ряду морфоструктурных параметров. В лабораторных условиях выполнялось определение широкого спектра физико-химических и биохимических показателей почв и растений в соответствии с международной методикой ICP Forests [Manual..., 1994].

Результаты натуральных исследований показали, что преимущественное распространение в пределах городских территорий имеют собственно серые лесные слабоподзоленные почвы. Строение профиля этого типа почв представлено последовательностью генетических горизонтов: *O-Ad-A-AB-B(BE)-Bt,f-BC-C*.

Исследования химических свойств серых лесных почв городских территорий показали, что для всех генетических горизонтов системы почвенного профиля характерно нарушение геохимических процессов. Так, для большей части городских почв обнаруживается выраженное снижение актуальной кислотности почвенных суспензий до значений 6,1-7,5 в гумусово-аккумулятивных горизонтах. Смещение реакции городских почв обусловлено воздействием на почвенный покров техногенных выбросов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта, содержащих в своем составе большое количество щелочных компонентов.

Исследования показали, что нарушение уровня кислотности приводит к изменению миграционной активности ряда элементов, в том числе токсичных. Нами установлено, что подщелачивание органической подстилки и верхних горизонтов почв ( $pH_{H_2O}$  6,5-8,0) определяет повышенную миграцию свинца во всем генетическом профиле почв. Об этом же свидетельствуют выявленные линейные зависимости ( $R^2 = 0,74-0,84$ ) между содержанием свинца в верхнем слое почв и других горизонтах генетического профиля: органо-минеральном *AB*, иллювиальном текстурном *Bt,f*, почвообразующем *C*. В фоновых почвах подобные связи проявляются в меньшей степени и только в гумусовых и почвообразующих горизонтах.

Изучение геохимических особенностей поведения элементов-загрязнителей в почвенном профиле показало накопление и перераспределение подвижных форм тяжелых металлов и серы по всем генетическим горизонтам городских почв, вплоть до почвообразующих. При этом уровень свинца в горизонтах почв может превышать фоновые значения до 25 раз, кадмия, меди – до 15 раз. Исследование механизмов перераспределения сульфат-иона в почвенном профиле показало, что генетические горизонты проявляют различную аккумулятивную способность по отношению к нему. Так, высокое содержание подвижной серы, превышающее фоновый уровень до 8 раз, обнаруживается в органической подстилке и верхних гумусовых горизонтах почв (*Ad* и *A*), что объясняется высоким поступлением этого элемента на поверхность почвы с техногенными выбросами и прочной фиксацией органическим веществом. В органо-минеральных горизонтах *AB* и минеральных горизонтах *B(BE)* отмечается снижение уровня серы, что обусловлено промывным типом режима почв. В иллювиальных текстурных горизонтах *Bt,f* концентрация серы снова возрастает (до 9 раз в сравнении с фоновыми значениями) за счет прочной фиксации ионов серы иллювиальными коллоидами. В почвообразующих горизонтах *C* обнаруживается значительное увеличение содержания серы, фоновый уровень превышен в 24 раза, что указывает на активную фильтрацию сульфат-иона из верхней части почвенного профиля в нижележащие горизонты.

Установленные нами в ходе исследований корреляционные зависимости ( $r = 0,65-0,88$ ,  $P = 0,05$ ,  $n = 32$ ) между содержанием элементов-загрязнителей в органической подстилке и в нижележащих генетических горизонтах почв – гумусовых, иллювиальных и почвообразующих свидетельствуют о присутствии процесса активной вертикальной миграции поллютантов в системе почвенного профиля на урбанизированных территориях Приангарья.

Для почв городских территорий обнаружены значительные изменения в составе

почвенного поглощающего комплекса: уровень обменных форм кальция в верхних горизонтах почв увеличивается по сравнению с фоном в 1,4-10 раз, магния и калия – в 1,2-2,5 раза, натрия – в 1,2-6 раз. О поступлении этих элементов на поверхность почвы с техногенными пылевыми выбросами свидетельствуют достоверные корреляционные связи между содержанием обменных катионов в органической подстилке и горизонтах почвенного профиля ( $r = 0,74-0,86, P = 0,05, n = 32$ ).

В ходе исследований установлено, что в городских почвах катионы почвенного поглощающего комплекса ( $K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ ) в первую очередь взаимодействуют с элементами-поллютантами (их подвижные формы), что сопровождается изменением их миграционной способности в почвах. Так, для генетических горизонтов городских почв были выявлены прямые корреляционные связи между содержанием обменных форм кальция, магния, натрия и подвижных форм свинца и серы ( $r = 0,78-0,88, P = 0,05, n = 85$ ). Эти взаимодействия свидетельствуют о том, что в городских почвах элементы-загрязнители способны образовывать прочные связи с катионами почвенного поглощающего комплекса.

При выяснении специфики миграционной способности тяжелых металлов в генетическом профиле было обнаружено, что они проявляют высокую химическую активность по отношению друг к другу. В пределах почвенного профиля на городских территориях выявляется следующий ряд корреляций (в порядке убывания) между накоплением подвижного свинца и других тяжелых металлов:  $Zn > Cu > Cd > Mn$ . На основании полученных данных можно утверждать, что существует общность механизмов миграции элементов-загрязнителей в системе почвенного профиля.

О значительном уровне загрязнения древесных растений в урбоэкосистемах Приангарья свидетельствует накопление в хвое и листьях ряда элементов. Так, на урбанизированной территории Иркутска концентрация свинца в хвое и листьях деревьев, произрастающих в центре города, превышает фоновые значения до 15 раз, кадмия – до 8 раз, меди и серы – до 5 раз. На участках городской территории, прилегающих к ТЭЦ и промышленным предприятиям, превышение фоновых концентраций свинца в хвое и листьях еще большее – до 25 раз. Для деревьев, произрастающих на городских окраинах, выявлено небольшое (от 2 до 3 раз) превышение уровня элементов-загрязнителей в ассимиляционных органах.

Результаты исследований свидетельствуют, что подвижные формы тяжелых металлов и серы изменяют миграционную способность и доступность обменных катионов для корневых систем растений, что приводит к нарушению трендов основных биогенных элементов и их дисбалансу в ассимилирующей фитомассе древесных растений. Установлено, что тренды к увеличению содержания азота (до 80 %), кальция и натрия (до 3,5 раз) в ассимиляционных органах древесных растениях обусловлены повышением концентраций этих элементов в верхних гумусовых горизонтах почв города ( $r = 0,52-0,86, P = 0,05, n = 32$ ).

При сопоставлении данных о содержании токсикантов в почвенных горизонтах с их концентрацией в хвое и листьях деревьев на городской территории установлены прямые корреляционные связи. Например, довольно высоки коэффициенты корреляции между накоплением свинца в горизонтах почв и его содержанием в ассимиляционных органах растений ( $r = 0,52-0,75, P = 0,05, n = 32$ ). Исходя из этих данных, можно говорить о наличии процесса высвобождения свинца в почвенный раствор и об его активном поступлении в корневую систему и далее в ассимиляционные органы древесных растений из всей глубины профиля серых лесных почв города.

Нами обнаружено, что в условиях техногенного загрязнения в хвое и листьях деревьев происходят нарушения в соотношениях элементов. Показано, что в ассимиляционных органах городских деревьев увеличивается доля серы, свинца, кадмия,

меди на фоне снижения долей фосфора, магния, калия, марганца. При этом на городских окраинах (лесные и лесопарковые территории) дисбаланс между элементами наименьший.

В ходе исследований показано, что на урбанизированных территориях наряду с неблагоприятными эдафическими условиями, определяющим фактором ухудшения жизненного состояния древесных растений служит фоллиарное воздействие. Значимость фоллиарного поглощения элементов-загрязнителей на урбанизированной территории Иркутска показана на примере диоксида серы. Выявлена прямая зависимость между накоплением серы в хвое и листьях деревьев и ее содержанием в атмосферном воздухе ( $r = 0,88-0,92$ ,  $P = 0,05$ ,  $n = 16$ ). На фоновых территориях подобных достоверных корреляционных связей не обнаруживается.

В целом, полученные результаты свидетельствуют о значительном содержании элементов-загрязнителей во всех генетических горизонтах городских почв Приангарья. Особенно высокий их уровень выявлен в гумусово-аккумулятивных, иллювиальных текстурных и почвообразующих горизонтах серых лесных почв, где фоновые значения превышены в 25 раз. Установлены нарушения кислотности и состава почвенного поглощающего комплекса, что приводит к накоплению элементов-загрязнителей в генетических горизонтах почв, а также к изменению миграционной активности ряда элементов в системе почвенного профиля.

Обнаружено активное накопление и интенсивная миграция элементов-загрязнителей в системе «почва – древесные растения». Показано, что поллютанты неорганической природы (тяжелые металлы и диоксид серы) оказывают сильное негативное воздействие на физико-химические свойства почв и жизненное состояние деревьев. Уровень элементов-загрязнителей в хвое и листьях городских деревьев превышает их фоновое содержание от 2 до 25 раз, что вызывает дисбаланс между биогенными элементами и поллютантами.

Наличие достоверных корреляционных связей между содержанием элементов-загрязнителей в горизонтах почвенного профиля и уровнем их концентрации в хвое и листьях городских деревьев подтверждает высокую экологическую значимость почвенного покрова и древесных растений в перераспределении потоков загрязняющих веществ на урбанизированной территории.

### *Литература:*

- Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2008 году. – Иркутск: Министерство природных ресурсов и экологии Иркутской области. – 2009. – 410 с.
- Мотузова Т.В. Принципы и методы почвенно-химического мониторинга. – М.: Изд-во МГУ. – 1988. – 99 с.
- Обзор выбросов загрязняющих веществ в атмосферу городов Иркутской области за 2008 г. // Управление федеральной службы по надзору в сфере природопользования по Иркутской области. – 2008. – 25 с.
- Региональный экологический атлас. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 1998. – 321 с.
- Шергина О.В., Михайлова Т.А. Состояние древесных растений и почвенного покрова парковых и лесопарковых зон г. Иркутска. – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН. – 2007. – 200 с.
- Экогеохимия городов Восточной Сибири. – Якутск: Изд-во Института мерзлотоведения СО РАН. – 1993. – 108 с.
- Manual on Methodologies and Criteria for Harmonized Sampling, Assessment, Monitoring and Analysis of the Effects of Air Pollution on Forests // Hamburg, Prague: United Nations Environment Programme and Economic Commission for Europe. – 1994. – 477 p.

# НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОТЛОЖЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГО-ГЕНЕТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ В РАЙОНЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО СКЛОНА ХРЕБТА СИХОТЭ-АЛИНЬ (ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ, ДОЛИНА Р. СООЛИ)

Штельмах С.И.

*ИЗК СО РАН, Иркутск, fotina78@gmail.com*

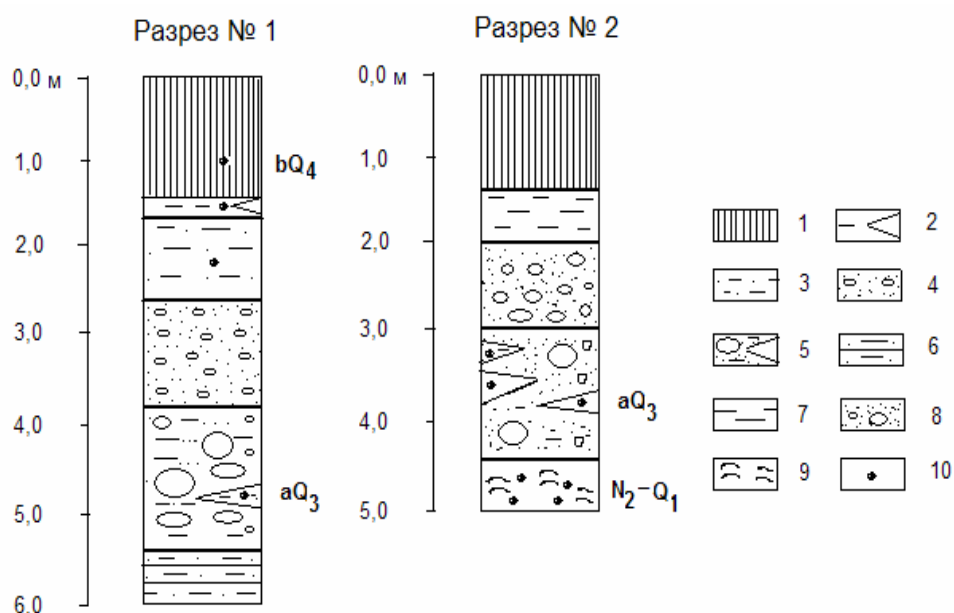
В Хабаровском крае, в верхнем течении р. Сооли (северо-западный склон хребта Сихотэ-Алинь), в районе ручья Болотистый сотрудники ТИГа ДВО РАН выполняли по разрезам № 1, 2 (глубиной 5-6 м) палинологические исследования, с помощью которых Н.И. Беляниной выделены геолого-генетические комплексы четвертичных отложений ( $bQ_4$ ,  $aQ_3$ ); возраст цоколя террасы определен как палеоген-неогеновый (разрез № 1, аргиллиты темно-серые) и неоген-нижнечетвертичный –  $N_2-Q_1$  (разрез № 2, глины серые, плотные с окатышами светло-серого цвета) (рис. 1).

Воздушно-сухие образцы предоставлены в Аналитический центр Института земной коры СО РАН Н.И. Беляниной.

Содержания породообразующих оксидов  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$ (общее) и ряд различных микроэлементов, в том числе и токсичных, в исследуемых образцах определены методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометрах энергодисперсионном с поляризатором и сканирующем PIONEER фирмы Bruker [Ревенко В.А., Худоногова, Жалсараев, Ревенко А.Г., 2002; Ревенко А.Г., Худоногова, 2005] (табл. 1-2).

Следует отметить, что песчаные глины ( $N_2-Q_1$ ) характеризуются значительными содержаниями оксидов железа и марганца, высокими значениями индикаторного соотношения  $Mn/Fe$ , в отличие от пылеватой глины этого же возраста и более молодых отложений различных геолого-генетических комплексов.

Выявлены общие особенности микроэлементного состава исследуемых отложений, к ним относятся высокие концентрации ванадия, хрома, ниобия, лантаноидов (La, Ce, Nd) (табл. 2).



**Рис. 1.** Разрезы № 1,2 (составлены Н.И. Беляниной): 1 – торф бурый, слабо разложившийся с древесными стволами; 2 – линзы илов в нижней части залегания слабо разложившегося бурового торфа; 3 –

илы серые, зеленовато-серые, плотные, с корнями растений; 4 – песчано-гравийно-галечный материал, серый, слоистый, мелкогалечный, промытый; 5 – песчано-гравийно-галечный материал серый, буровато-серый, илистый, с линзами илов, с валунами размером до 0,3-0,4 м; 6 – аргиллиты темно-серые со слабо сохранившимися растительными остатками (обугленными), на дневной поверхности рассыпаются на мелкие кусочки; 7 – илы зеленовато-серые, плотные; 8 – песчано-гравийно-галечный материал буровато-серый, мелкогалечный, промытый, с редкими валунами; 9 – глина серая, плотная, илистая, иногда со слабо обугленными древесными остатками, с окатышами светло-серого цвета; 10 – места отбора образцов.

**Таблица 1.** Содержания оксидов CaO, TiO<sub>2</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3(общее)</sub> (%) в разновозрастных отложениях (Хабаровский край, долина р. Сооли).

ГТК	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3(общее)</sub>	Mn/Fe
bQ <sub>4</sub> – супеси (n = 2)	0,95–1,17	2,06–2,09	0,041–0,058	5,87–8,01	0,0077– 0,0079
aQ <sub>3</sub> – супесь пылеватая (n = 1)	1,38	1,91	0,063	6,29	0,011
aQ <sub>3</sub> – песчаные глины (n = 3)	1,26–1,44	1,92–2,17	0,033–0,089	4,20–8,00	0,0057–0,012
N <sub>2</sub> –Q <sub>1</sub> – глина пылеватая (n = 1)	0,82	1,55	0,050	6,36	0,0088
N <sub>2</sub> –Q <sub>1</sub> – песчаные глины (n = 2)	0,73–2,03	1,39–2,14	0,443–0,824	9,93–11,08	0,049–0,082

Примечание. Здесь и в таблицах 2,3 : ГТК (геолого-генетические комплексы): bQ<sub>4</sub> – биогенный современный; aQ<sub>3</sub> – аллювиальный верхнечетвертичный; N<sub>2</sub>–Q<sub>1</sub> – верхнеэоценовый-нижнечетвертичный; n – количество образцов.

**Таблица 2.** Содержания исследуемых микроэлементов (ppm), в том числе и токсичных Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Sn, в разновозрастных отложениях (Хабаровский край, долина р. Сооли).

bQ <sub>4</sub> – супеси (n = 2)								
V	Cr	Ba	La	Ce	Nd	Nb	Zr	Y
180–190	141–158	794–928	34–48	78–100	26–30	30–34	247–266	20–21
Sr	Rb	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	As	Sn
236–239	59–70	17–29	68–96	53–56	75–78	< 7–33	< 5–9	3–4
aQ <sub>3</sub> – супесь пылеватая (n = 1)								
V	Cr	Ba	La	Ce	Nd	Nb	Zr	Y
192	150	847	48	91	35	36	329	36
Sr	Rb	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	As	Sn
345	124	27	48	23	119	50	13	2
aQ <sub>3</sub> – песчаные глины (n = 3)								
V	Cr	Ba	La	Ce	Nd	Nb	Zr	Y
174–270	142–193	840–940	41 – 62	93–119	31–41	30–36	258–272	27–34
Sr	Rb	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	As	Sn
219–285	73–90	21–38	46–89	47–56	76–91	<7–31	< 5–8	4–5
N <sub>2</sub> –Q <sub>1</sub> – глина пылеватая (n = 1)								
V	Cr	Ba	La	Ce	Nd	Nb	Zr	Y
209	136	594	45	108	39	23	232	25
Sr	Rb	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	As	Sn
161	108	28	71	55	82	27	8	5
N <sub>2</sub> –Q <sub>1</sub> – песчаные глины (n = 2)								
V	Cr	Ba	La	Ce	Nd	Nb	Zr	Y
224–294	129–177	731–777	38–46	90–107	26–28	21–28	201–211	22–28
Sr	Rb	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	As	Sn
120–217	67–103	30–33	130–155	62–66	77–83	50–97	12–17	3–5

В песчаных глинах (N<sub>2</sub>–Q<sub>1</sub>) также установлены более высокие содержания ванадия, никеля, меди, свинца и мышьяка, что, по-видимому, связано с обогащением последних оксидами марганца и железа, обладающими большой сорбционной ёмкостью

[Водяницкий, 2005; Водяницкий, Лесовая, Сивцов, 2001]. Так, в пылевой разновидности ( $N_2-Q_1$ ), обеднённой  $MnO$  и  $Fe_2O_3$ (общее), заметно падают концентрации  $V$ ,  $Ni$ ,  $Pb$  и  $As$ .

Сравнительно молодые по возрасту образования биогенного современного и аллювиального верхнечетвертичного комплексов характеризуются более высокими содержаниями бария, стронция и циркония, в отличие от глин ( $N_2-Q_1$ ).

Рассчитанные индикаторные соотношения  $Ca/Sr$ ,  $Sr/Ba$ ,  $Rb/Sr$ ,  $V/Zn$ ,  $La/V$ ,  $Ti/Zr$  позволили установить общие особенности исследуемых отложений (табл. 3).

**Таблица 3.** Значения индикаторов  $Ca/Sr$ ,  $Sr/Ba$ ,  $Rb/Sr$ ,  $V/Zn$ ,  $La/V$ ,  $Ti/Zr$  в исследуемых отложениях (Хабаровский край, долина р. Сооли).

bQ <sub>4</sub> – супеси (n = 2)						
Ca/Sr	Sr/Ba	Rb/Sr	V/Zn	La/V	Ti/Zr	pH
29–35	0,25–0,30	0,25–0,30	2,31–2,53	0,18–0,27	47–51	5,55–5,35
aQ <sub>3</sub> – супесь пылеватая (n = 1)						
Ca/Sr	Sr/Ba	Rb/Sr	V/Zn	La/V	Ti/Zr	pH
29	0,41	0,36	1,61	0,25	35	6,00
aQ <sub>3</sub> – песчаные глины (n = 3)						
Ca/Sr	Sr/Ba	Rb/Sr	V/Zn	La/V	Ti/Zr	pH
35–41	0,26–0,33	0,32–0,33	2,20–2,97	0,23–0,28	44–48	6,25–6,75
N <sub>2</sub> -Q <sub>1</sub> – глина пылеватая (n = 1)						
Ca/Sr	Sr/Ba	Rb/Sr	V/Zn	La/V	Ti/Zr	pH
36	0,27	0,67	2,55	0,22	40	6,80
N <sub>2</sub> -Q <sub>1</sub> – песчаные глины (n = 2)						
Ca/Sr	Sr/Ba	Rb/Sr	V/Zn	La/V	Ti/Zr	pH
43–67	0,16–0,28	0,31–0,86	2,91–3,54	0,13–0,21	42–61	6,35–6,50

Как видно, индикатор  $Ca/Sr$  в образцах во всех случаях принимает значения меньше 100. Для исследуемых отложений характерны высокие значения  $V/Zn$  (в большинстве случаев превышают 2,00), максимальные отмечены в песчаных глинах ( $N_2-Q_1$ ).

В результате анализа индикатора  $Sr/Ba$  можно предположить, что отложения различаются между собой дренажными свойствами [Сысо, 2007]. О различном режиме увлажнения представленных разрезов можно судить по величине pH водных вытяжек образцов. Так, более кислая среда выявлена в супесях биогенного современного комплекса (bQ<sub>4</sub>) (разрез № 1, интервалы глубин 1,6–2,2 м).

По индикаторам  $La/V$  и  $Ti/Zr$  наблюдаются некоторые различия в зависимости от принадлежности объектов к определённым геолого-генетическим комплексам. Более зрелые отложения – песчаные глины ( $N_2-Q_1$ ) характеризуются пониженными значениями  $La/V$  (по-видимому, это связано с обогащением глин ванадием), а также максимальным значением индикатора  $Ti/Zr$  (0,61). В супесях (bQ<sub>4</sub>) и аллювиальных песчаных глинах обнаружены высокие значения  $Ti/Zr$ . Супесь пылеватая (aQ<sub>3</sub>) и глина пылеватая ( $N_2-Q_1$ ) характеризуются низкими значениями  $Ti/Zr$  (35–40).

Таким образом, можно предположить, что значения индикаторов  $La/V$  и  $Ti/Zr$  зависят не только от возраста исследуемых отложений, но и от их минерального, химического и микроэлементного состава, а также от геологического строения рассматриваемой территории, что и предстоит выявить при дальнейших исследованиях.

#### Литература:

- Водяницкий Ю.Н. Оксиды марганца в почвах / Ю.Н. Водяницкий. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В. В. Докучаева РАСХН. – 2005. – 95 с.  
Водяницкий Ю.Н., Лесовая С.Н., Сивцов А.В. Минералы железа в почвах на красноцветных

породах // Почвоведение. – 2001. – № 7. – С. 869-878.

Ревенко В.А., Худоногова Е.В., Жалсараев Б.Ж., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение некоторых следовых элементов в горных породах на энергодисперсионном спектрометре с поляризатором // Proc. 2-nd Intern. School on Contemporary Physics (Ulaanbaatar, Mongolia. 2002), Ulaanbaatar: University Press. – 2002. – P. 132-145.

Ревенко А.Г., Худоногова Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний неосновных и следовых элементов в различных типах горных пород, почв и отложений с использованием спектрометра S4 PIONEER // Украинский химический журнал. – 2005. – Т. 71, № 9-10. – С. 39-44.

Сысо А.И. Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири / А.И. Сысо; отв. ред. И.М. Гаджиев; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т почвоведения и агрохимии. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2007. – 277с.



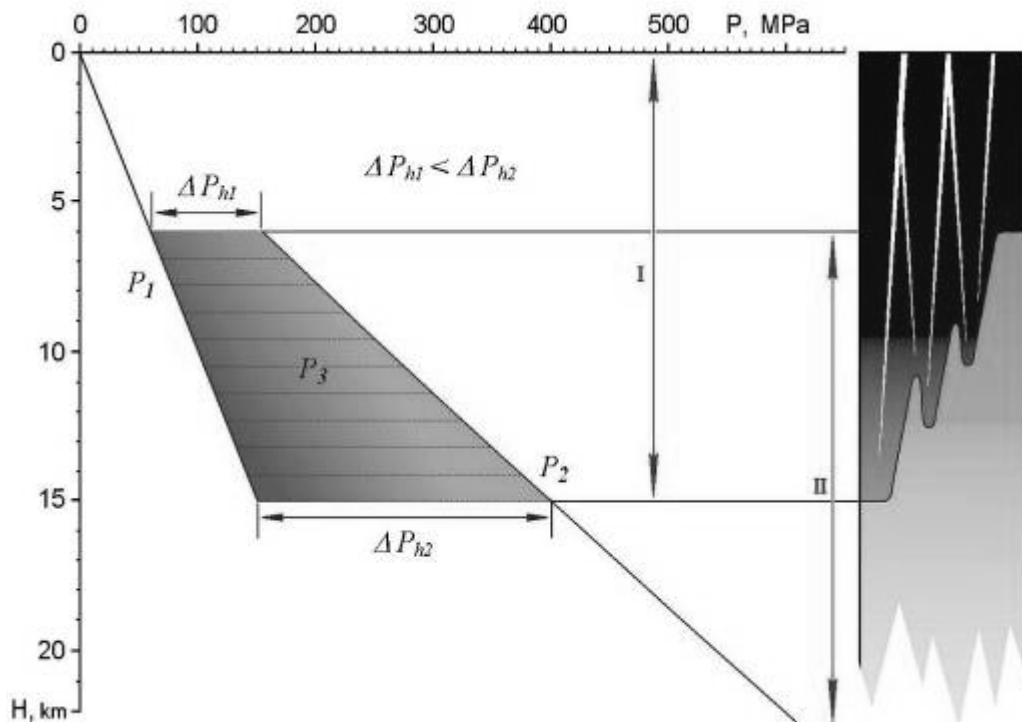
# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ И ФИЗИКА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## ПОВЕДЕНИЕ ПОРОВОГО ФЛЮИДА НА ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ ПЛАСТИЧНО-ХРУПКОГО ПЕРЕХОДА ЛИТОСФЕРЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЧИСЛЕННОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Васильева Е.В., Санжиев Г.Д., Васильев В.И.

ГИН СО РАН, Улан-Удэ, [geojenny@mail.ru](mailto:geojenny@mail.ru)

Известно, что в земной коре на глубине 5-15 км хрупкие деформации сменяются пластическими. При этом в пределах хрупкой коры флюид находится в открытых трещинах под гидростатическим давлением, а ниже – в изолированных полостях в условиях литостатического давления [Иванов, 2002]. Через пластично-хрупкий переход (ПХП) временами происходит прорыв флюидов с резким падением давления и интенсивным минералообразованием. Величина перепада давления зависит от глубины ПХП. Так, для 6 км перепад давления составит  $\Delta P_{h1}$ , что значительно меньше, чем на 15 км –  $\Delta P_{h2}$  (рис. 1). Соответственно, будет различным и перепад плотности флюида, и его растворяющая способность.



**Рис. 1.** Соотношение литостатического и гидростатического давления с глубиной в связи с реологией земной коры (по Киссину, 2001, с дополнениями).  $P_1$  – гидростатическое давление флюида в трещинах в области хрупкого состояния пород;  $P_2$  – давление флюида в порах, равное литостатическому в области пластического состояния;  $P_3$  – зона перехода от  $P_1$  к  $P_2$ , в зависимости от физических свойств вмещающих пород. На разных глубинах перехода различен и перепад давлений. I – зона открытой трещиноватости в области хрупких деформаций; II – зона закрытой трещиноватости либо полного ее отсутствия в области пластических деформаций.

**Таблица 1.** Схемы модельных сценариев массопереноса и характеристики резервуаров. Цветом выделены резервуары до и после ПХП.

Сценарий 1. Глубина ПХП 5.0 км				Сценарий 4. Глубина ПХП 8.0 км			
Резервуар	Н, м	T, °C	P, бар	Резервуар	Н, м	T, °C	P, бар
1	6.5	450	1723	1	10.0	325	2650
2	6.0	390	1590	2	9.5	345	2518
3	5.5	340	1458	3	9.0	450	2385
4	5.0	290	1325	4	8.5	555	2253
5	5.0	290	460	5	8.0	600	2120
6	4.0	223	377	6	8.0	600	688
7	3.0	145	288	7	7.0	515	655
8	0.0	110	1	8	6.0	390	530
				9	5.0	290	460
				10	4.0	223	377
				11	3.0	145	288
				12	0.0	110	1

Сценарий 2. Глубина ПХП 5.0 км			
Резервуар	Н, м	T, °C	P, бар
1	6.5	760	1723
2	6.0	645	1590
3	5.5	560	1458
4	5.0	440	1325
5	5.0	440	363
6	4.0	375	319
7	3.0	300	252
8	0.0	110	1

Сценарий 3. Глубина ПХП 5.0 км			
Резервуар	Н, м	T, °C	P, бар
1	6.5	825	1723
2	6.0	720	1590
3	5.5	620	1458
4	5.0	530	1325
5	5.0	530	319
6	4.0	425	287
7	3.0	345	234
8	0.0	110	1

Сценарий 5. Глубина ПХП 6.9 км			
Резервуар	Н, м	T, °C	P, бар
1	6.9	845	1829
2	6.9	845	402
3	6.0	650	387
4	5.0	480	363
5	4.0	375	319
6	3.0	300	252
7	0.0	110	1

Сценарий 6. Глубина ПХП 6.6 км			
Резервуар	Н, м	T, °C	P, бар
1	6.6	850	1749
2	6.6	850	354
3	6.0	720	339
4	5.0	530	319
5	4.0	425	287
6	3.0	345	234
7	0.0	110	1

**Таблица 2.** Исходные химические составы модельных сред.

Вмещающая среда		Глубинный флюид		Метеорная вода	
Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
SiO <sub>2</sub>	50.93	Na <sup>+</sup>	5.040	Na	1.0759
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.59	K <sup>+</sup>	1.750	Mg	0.1294
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.25	Mg <sup>+2</sup>	0.005	Ca	0.0413
FeO	8.57	Ca <sup>+2</sup>	2.800	K	0.0387
MgO	6.63	Fe (общ.)	0.229	Cl	1.9354
CaO	10.08	Cl <sup>-</sup>	15.500	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.2712
Na <sub>2</sub> O	3.05	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.687	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0138
K <sub>2</sub> O	0.79	H <sub>2</sub> S	0.062	H <sub>2</sub> O	96.4943
H <sub>2</sub> O	1.06	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.434		
C	0.010	CO <sub>2</sub>	0.015		
Cl	0.005	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	0.064		
S	0.030	H <sub>2</sub> O	73.413		

Следовательно, концепция проникающих в мантию глубинных разломов, вероятно, не подходит для объяснения мантийного происхождения вещества. Гипотеза транспорта глубинного флюида в зону хрупких деформаций [Жатнуев, 2005] и тектонофизические эксперименты, проведенные авторами, позволили определить физические параметры эволюции движущихся полостей [Васильева и др., 2008].

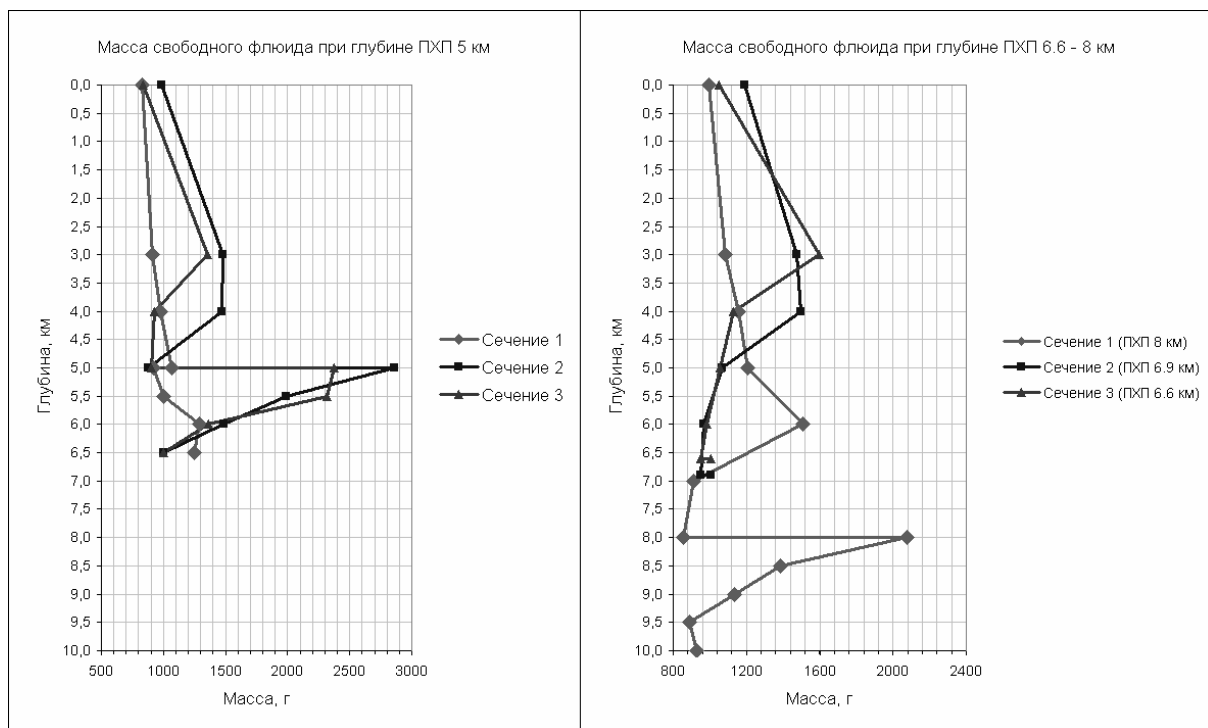


Рис. 2. Расчетное изменение массы свободного флюида по глубине.

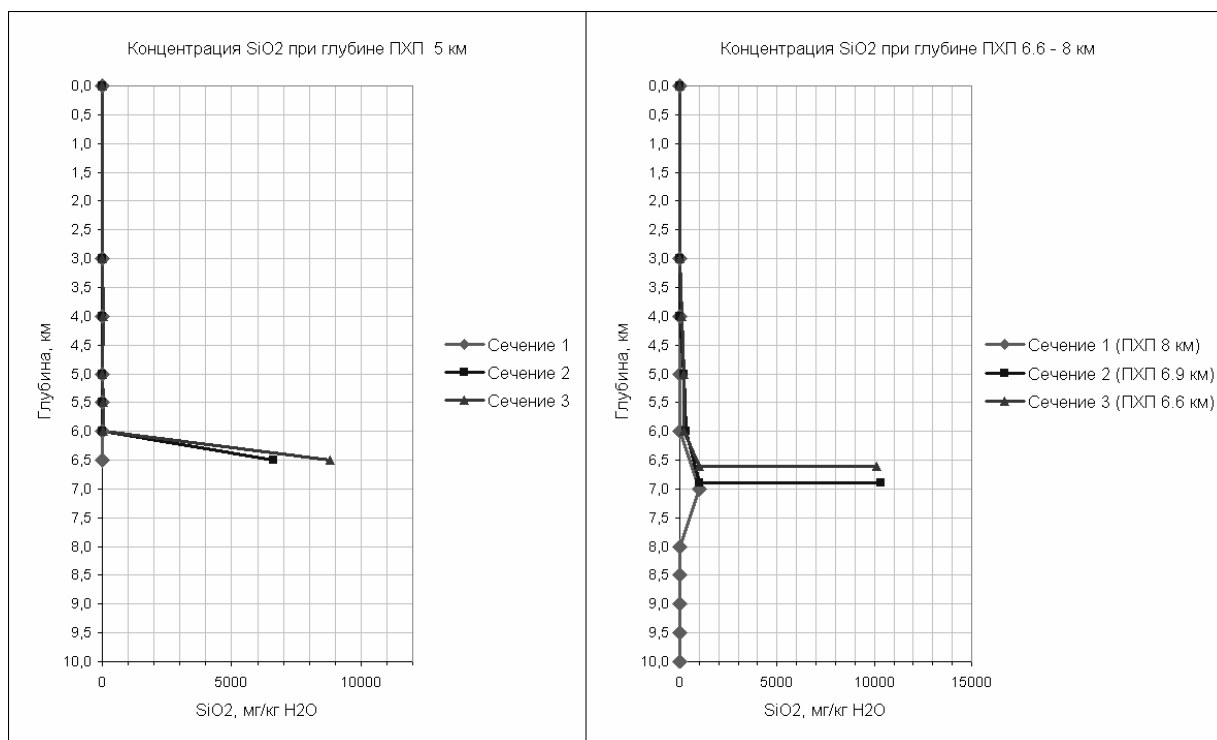


Рис. 3. Расчетное изменение концентрации кремнезема в растворе по глубине.

Очевидно, что граница пластичной и хрупкой сред должна являться для поднимающегося флюида принципиальным геохимическим барьером. Предлагаемая модель позволяет оценить степень изменения флюида и вмещающих пород на этом геохимическом барьере. В модели использовались шесть сценариев массопереноса для многорезервуарной термодинамической модели подъема глубинного флюида к поверхности через зону ПХП, расположенную на разной глубине: 5 км (сценарии 1-3), 6.6, 6.9 и 8 км (сценарии 4-6) (табл. 1). Сценарии также различались удаленностью тренда

подъема флюида от оси магматического очага.

Моделирование проводилось на базе ПК «Селектор» [Чудненко, 2010]. При расчетах использовался метод последовательного проточного реактора для группы подвижных фаз «раствор + газ», принятой за флюид. В зоне хрупких деформаций проточный реактор усложнялся привнесом метеорных вод под гидростатическим давлением.

**Таблица 3.** Расчетное содержание некоторых минералов на ПХП по сценариям. В каждом сценарии столбец «до» – содержание минерала в последнем резервуаре пластичной среды, столбец «после» – в первом резервуаре хрупкой среды. Значения даны в процентах от суммарной массы твердых фаз.

Минерал	↓ Химическая формула Резервуар →	Сценарий 1		Сценарий 2		Сценарий 3	
		до	после	до	после	до	после
α-Кварц	SiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	95.37
Альбит	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	60.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Гейландит	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>18</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	0.00	14.65	0.00	0.00	0.00	0.00
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.94	0.00	0.00	66.92	0.00	0.00
Диопсид	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Магнетит	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.00	0.00	11.24	0.00	17.51	0.00
Мерлиноит	K <sub>0.91</sub> Na <sub>0.09</sub> AlSi <sub>1.81</sub> O <sub>5.62</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1.79</sub>	5.15	4.05	1.47	33.08	1.77	4.63
Пектолит	Ca <sub>2</sub> NaSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> OH	0.00	27.71	23.98	0.00	0.00	0.00
Ставролит	Fe <sub>2</sub> Al <sub>9</sub> Si <sub>3.75</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	1.88	14.97	27.20	0.00	6.25	0.00
Тальк	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	20.96	19.89	0.00	0.00	0.00	0.00
Хлорит	Fe <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub> (OH) <sub>7</sub>	0.00	17.79	0.00	0.00	0.00	0.00

Минерал	↓ Химическая формула Резервуар →	Сценарий 4		Сценарий 5		Сценарий 6	
		до	после	до	после	до	после
α-Кварц	SiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	4.34	0.00	4.27
Альбит	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.00	0.00	33.30	0.00	33.46	0.00
Гейландит	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>18</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Диопсид	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	43.57	0.00	26.67	24.20	26.63	23.97
Магнетит	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7.52	0.00	15.36	0.00	15.18	0.00
Мерлиноит	K <sub>0.91</sub> Na <sub>0.09</sub> AlSi <sub>1.81</sub> O <sub>5.62</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1.79</sub>	1.90	14.17	0.00	0.00	0.00	0.00
Пектолит	Ca <sub>2</sub> NaSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> OH	15.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ставролит	Fe <sub>2</sub> Al <sub>9</sub> Si <sub>3.75</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	11.68	85.83	0.00	0.00	0.00	0.00
Тальк	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Хлорит	Fe <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub> (OH) <sub>7</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Независимые компоненты модели определялись системой Si–Al–Fe–Mg–Ca–Na–K–H–O–C–Cl–S. Химический состав резервуаров – справочный андезитобазальтовый. Состав исходного флюида был принят аналогичным составу глубинных термальных вод о. Кунашир. Химические составы используемых в модели природных сред приведены в табл. 2. Набор потенциально возможных зависимых компонентов модели ограничивался базами данных ПК «Селектор» – это 238 минеральных фаз, 88 компонентов водного раствора и 14 компонентов газовой фазы. Расчет равновесий проводился методом минимизации изобарно-изотермического потенциала.

В целом по всем сценариям расчет показал возможность равновесного существования 46 минералов, 6 компонентов газовой фазы и 74 компонентов водного раствора, для каждого из которых построены диаграммы содержаний в зависимости от глубины и P–T–условий. Существование свободного флюида доказано для всех резервуаров по всем шести сценариям, причем доминирующую роль играет фаза водного раствора, а максимальные содержания газовой фазы приурочены к приповерхностным областям.

Главным результатом моделирования является подтверждение геохимического барьера ПХП и определение форм осаждения вещества флюида. На рис. 2 показано

расчетное изменение массы свободного флюида по глубине. Резкое изменение концентраций практически всех растворенных веществ и содержаний минералов на границе ПХП бесспорно. Наибольшее падение концентраций характерно для растворенных форм  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{NaHSiO}_3$ . Приблизительно на одном уровне остаются концентрации  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{MgCl}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Концентрации в растворе  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  на геохимическом барьере ПХП, напротив, возрастают. На рис. 3 показано изменение концентрации растворенного кремнезема.

Содержание минералов во вмещающей породе при прохождении флюида через геохимический барьер ПХП также изменяется. Во всех сценариях отлагаются минералы кремнезема:  $\alpha$ -кварц, кристобалит, халцедон или тридимит. Первый сценарий характеризуется интенсивным гидротермальным изменением пород в зоне ПХП. Здесь значительно повышается содержание ставролита, появляются железистый хлорит, пектолит и гейландит; исчезает альбит и гематит. Во втором и третьем сценариях интенсивно отлагаются цеолиты, например калий-натриевый мерлиноит; в отличие от первого сценария ставролит и пектолит растворяются, магнетит сменяется гематитом. Четвертый сценарий на геохимическом барьере качественно повторяет первый, отличаясь лишь интенсивностью и исчезновением диопсида, а в пятом и шестом сценариях, при качественном сходстве со вторым и третьим, содержание диопсида изменяется мало (на 2-3%). В таблице 3 приведены изменения содержания некоторых минералов на геохимическом барьере ПХП.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиумов СО и ДВО РАН, проект №117 (09-II-CO-08-006).*

#### *Литература:*

Васильева Е.В., Васильев В.И., Жатнуев Н.С. Миграция флюидозаполненных трещин в литосфере по результатам тектонофизического моделирования // Геодинамическая эволюция литосферы ЦАПП (от океана к континенту). Вып. 6. – Иркутск: ИЗК СО РАН. – 2008. – С. 54-56.

Жатнуев Н.С. Трещинные флюидные системы в зоне пластических деформаций // Доклады РАН. – 2005. – Т. 404. – № 3. – С. 380-384.

Иванов С.Н. Роль флюидов в реологической стратификации земной коры с учетом данных сверхглубокого бурения. Кольская скважина СГ-3. – Екатеринбург: ИГиГ УРО РАН. – 2002. – 152 с.

Киссин И.Г. Об источниках и путях миграции флюидов, участвующих в формировании электропроводящих и низкоскоростных зон земной коры // Доклады РАН. – 2001. – Т. 380. – № 6. – С. 800-804.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Н.: ГЕО. – 2010. – 287 с.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА ПОДГОТОВКИ ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА**

Мамонтова С.Г.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, svelta@igc.irk.ru*

Бериллиевый индиалит (БИ) – соединение структурного типа берилла, стехиометрический состав которого (БИ<sub>СТ</sub>) выражается формулой  $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ .

Обычная керамическая технология твердофазного синтеза (ТФС) БИ включает истирание смеси сухих рентгеноаморфных оксидов  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , последующее высушивание на воздухе и спекание в печи на воздухе [Печерская и др., 2003]. Размер частиц шихты при такой пробоподготовке варьирует от 0,6 мкм. и менее до 5000 мкм. и более [Печерская и др., 2005]. Основным недостатком керамической технологии получения БИ является полифазность продукта ТФС и длительность твердофазного процесса (содержание БИ порядка 90 % достигается после суток изотермической выдержки при 1340 °С [Дёмина, Михайлов, 1993]). Для улучшения параметров ТФС БИ был испытан механоактивационный вариант подготовки исходной шихты. После измельчения смеси компонентов в шаровой мельнице в течение 120 минут размер частиц находился в пределах от 0,6 мкм. и менее до 22 мкм. [Печерская и др., 2005]. Механоактивация позволила значительно увеличить скорость последующих твердофазных реакций по сравнению с истиранием смесей исходных компонентов вручную. Показано, что конечный продукт ( $\text{БИ}^{\text{ТФС}}_{\text{СТ}}$ ) такого синтеза образуется как результат течения нескольких процессов. Начиная с 800 °С, формируются промежуточные фазы: двухкомпонентные форстерит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), энстатит ( $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ), хризоберилл ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ), выше 1100 °С – метастабильные  $\text{SiO}_2$ -фазы: однокомпонентный  $\alpha$ -кristобалит с небольшим количеством тридимита - и четырёхкомпонентная фаза со структурой петалита (ФСП). Кристаллизация БИ происходит в интервале 1175-1340 °С одновременно двумя путями: 1) за счёт реакций между двухкомпонентными фазами и  $\alpha$ -кristобалитом, 2) путём преобразования ФСП в близкий к нему по составу БИ.

Для ТФС важной в практическом отношении состава  $\text{Mg}_{1.81}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.27}\text{Si}_{5.84}\text{O}_{18}$  (КП1) решено использовать химические методы приготовления исходной смеси, по аналогии с другими силикатами (в т.ч. кордиеритом и индиалитом), для получения которых широко используются методы золь-гель синтеза и соосаждения [напр., Аввакумов, Гусев, 1999; Ну, Tsai, 2001].

Целью данной работы являлось опробование химических методов приготовления прекурсора для твердофазного синтеза твёрдого раствора на основе бериллиевого индиалита состава КП1 и оценка влияния метода получения прекурсора на параметры твердофазного синтеза этой композиции.

**Методика эксперимента.** Количества реагентов рассчитывались с учётом их стехиометрического соотношения по металлам для получения состава КП1. В дистиллированной воде при постоянном перемешивании растворялись навески  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merch, ч.д.а.) и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.).

Совместное осаждение проводилось прямым методом добавлением раствора аммиака. В качестве источника кремния использовался рентгеноаморфный  $\text{SiO}_2$ , который добавлялся к осадку. Испытывались различные сочетания концентраций раствора кристаллогидратов и осадителя, моль/л ( $C_{\text{р-р}}:C_{\text{ос}}$ ) = 0,1/0,1, 1/1, 1/конц. Во всех случаях, к смеси растворов кристаллогидратов при комнатной температуре капельно добавлялся аммиак. рН образующегося раствора оценивалась с помощью индикаторной бумаги. Фиксировались моменты начала выпадения осадка, не растворявшегося при перемешивании, начало формирования осадка в виде глобул и прекращение выделения осадка. Полученный осадок высушивался в сушильном шкафу. Для контроля полноты осаждения проводился полуколичественный химический анализ осадка, раствора над осадком, а также паров, образовавшихся при высушивании (аналитик О.А. Пройдакова, ИГХ СО РАН).

Для получения ксерогеля БИ состава КП1 использовалась схема золь-гель синтеза, аналогичная работе [Колмогоров и др. 2006], однако, без добавления ацетатных солей. Источником кремния в данном случае являлся тетраэтоксисилан (ТЭОС). Исходный раствор готовился при постоянном нагревании на водяной бане (~ 70 °С) и

перемешивании магнитной мешалкой (скорость перемешивания 200-250 об./мин.). В полученный раствор вводилось необходимое количество этанола и подогретого в закрытом сосуде ТЭОС (о.с.ч.). Полученная смесь визуально разделялась на два слоя – прозрачный верхний и слегка мутный нижний. После двухчасового перемешивания был получен визуально однородный золь, который помещался в полипропиленовый сосуд и накрывался крышкой. Гелирование происходило в течение суток при комнатной температуре. Затем аквагель переносили в фарфоровую чашку и высушивали в воздушной атмосфере при температуре  $\sim 100^\circ\text{C}$  до постоянного веса.

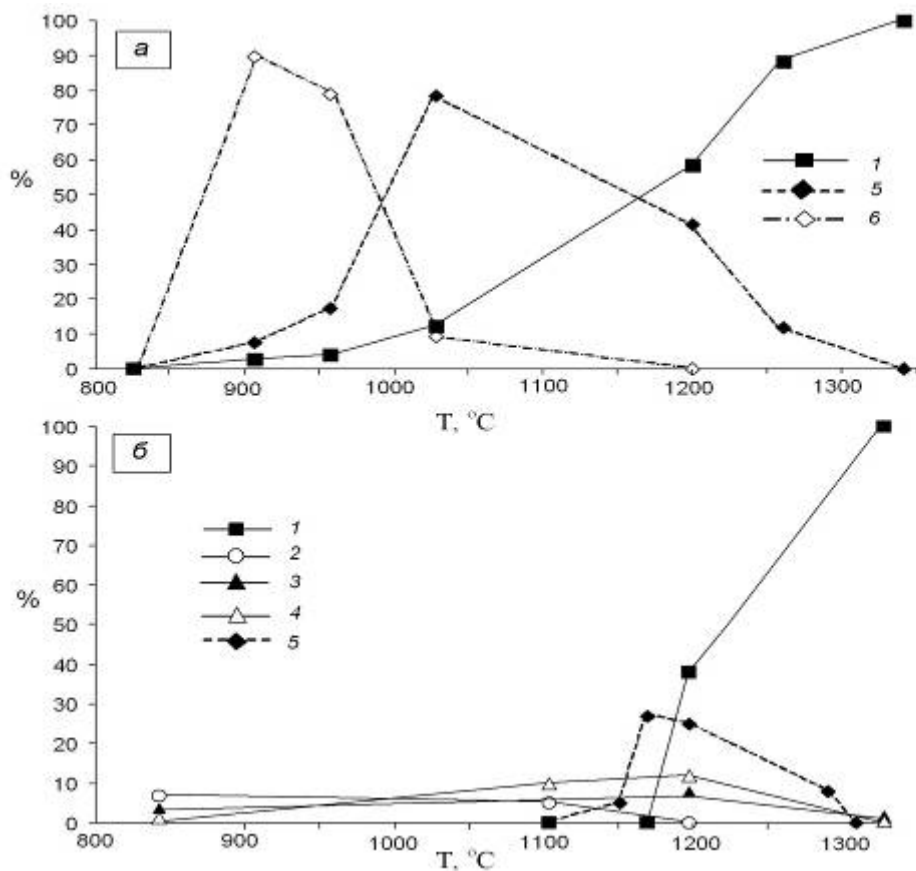
Температура твердофазного синтеза рассчитывалась по формуле  $T_{\text{ТФС}} = T_{\text{Пл}} \times 0,98$  [Дёмина, Михайлов, 1993]. Спекание полученной шихты проводилось в алундовых тиглях на воздухе. При температурах 825, 900, 950, 1015, 1190, 1250 и  $1340^\circ\text{C}$  проводились изотермические выдержки в течение 1 часа, после чего образовавшийся продукт реакции ( $\text{КП1}^{\text{ТФС}}_{\text{ЗГ}}$ ) закаливался на воздухе до комнатной температуры. Фазовый состав определялся методом рентгеновского фазового анализа (дифрактометр D8 ADVANCE, аналитик Л.А. Богданова, ИГХ СО РАН). Масспектрометрический анализ летучих компонентов аквагеля и определение температуры плавления  $\text{КП1}^{\text{ТФС}}_{\text{ЗГ}}$  проводились на дериватографе STA 449 (погрешность определения температуры  $\pm 1^\circ\text{C}$ , атмосфера Ar, Pt/Rh-тигли, аналитик А.Н. Козлов, ЦКП ИНЦ СО РАН). Кристаллооптические исследования выполнены с использованием поляризационных микроскопов МИН-8 и Альтами ПОЛАР-1 совместно с Т.В. Дёминой, ИГХ СО РАН.

**Результаты и обсуждение.** Эксперименты в системе «раствор кристаллогидратов – осадитель» показали, что: 1) при добавлении аммиака к раствору кристаллогидратов бериллия, магния и алюминия вызывает выпадение осадка при любой концентрации осадителя; 2) при достижении  $\text{pH} = 7$  изменяется форма выпадения осадка – вместо мелкоигольчатых частиц образуются глобулы, не растворяющиеся при перемешивании; 3) нейтральная реакция смеси наблюдается в широком диапазоне концентрации осадителя; окончание процесса осаждения и начало растворения осадка надёжно фиксируется по резкому увеличению  $\text{pH}$  раствора при добавлении аммиака; 4) использованная методика эксперимента не позволяет провести реакцию осаждения до конца – в растворе над осадком были обнаружены все видообразующие компоненты (Be, Mg, Al), при выпаривании раствора в конденсате присутствовал магний. Очевидно, использованная методика пробоподготовки не позволяет получить шихту, строго соответствующую требуемой стехиометрии.

В результате золь-гель синтеза был получен прозрачный бесцветный аквагель – композиция  $\text{КП1}^{\text{ТФС}}_{\text{ЗГ}}$ . Для выбора режима последующего ТФС данной композиции выяснялась температура плавления полученной композиции ДТА методом. Установлено, что удаление из образца всех летучих соединений ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) заканчивается при  $T < 700^\circ\text{C}$ . Потеря массы образцом при прокаливании составила 77 %, нечётко проявленный эндотермический эффект (с резко выраженной неравноплечностью пика) отнесён к  $1348^\circ\text{C}$ . На основе температуры, при которой наблюдался эндотермический эффект (плавление образца  $\text{КП1}^{\text{ТФС}}_{\text{ЗГ}}$ ), рассчитана максимальная температура ТФС для этой композиции: она составила  $1330^\circ\text{C}$ . Отметим также, что на ДТА-кривой плавления  $\text{КП1}^{\text{ТФС}}_{\text{ЗГ}}$  кроме пика, отвечающего плавлению БИ и составляющего 32,15 дж/г, наблюдался небольшой эндопик (1,78 дж/г) при  $1277^\circ\text{C}$ . В соответствии с более ранней интерпретацией подобного явления (при плавлении  $\text{БИ}_{\text{СТ}}^{\text{ТФС}}$  [Михайлов и др, 2009]), этот эндопик отнесен к плавлению промежуточной фазы (ФСП).

Температурная развёртка ТФС показала резкое отличие этапов формирования  $\text{КП1}^{\text{ТФС}}_{\text{ЗГ}}$  (рис. 1 а) – по составу участников (промежуточных фаз) и по интервалам их доминирования – от наблюдавшегося в аналогичных условиях для композиции  $\text{БИ}_{\text{СТ}}$  (рис. 1 б). В ходе постепенного нагрева системы (при ТФС) ксерогель состава  $\text{КП1}$

трансформировался поэтапно. В низкотемпературной области ( $< 825\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) преобразование происходило в рентгеноаморфной фазе: два размытых поднятия (с максимумами  $2\Theta \sim 25$  и  $\sim 41^{\circ}$ ) на дифрактограмме ксерогеля преобразовались (после часовой выдержки при  $825^{\circ}\text{C}$ ) в одно (с максимумом  $2\Theta \sim 24^{\circ}$ ). Дальнейшее увеличение температуры привело к бурной кристаллизации, и весь интервал выделения кристаллических фаз чётко подразделялся на три этапа (см. рис. 1а): на *первом* (промежуточном,  $825\text{-}970\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) главенствовала фаза со структурой  $\beta$ -кварца (ФСКВ,  $d = 3.42, 1.85, 4.45$ ); на *втором* (промежуточном,  $970\text{-}1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) преобладала ФСП ( $d = 3.69, 3.62, 3.51$ ), а на *третьем* (конечном,  $1150\text{-}1330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) основной фазой являлся БИ ( $d = 2.97, 3.33, 3.09, 8.30, 4.04$ ). Отметим, что на промежуточных этапах ТФС выделяется также лишь небольшое количество примесных фаз (не более 5 %), среди которых идентифицирован лишь клиноэнстатит ( $d_n=2.86, 2.53$ ).



**Рис. 1.** Соотношение количеств кристаллических фаз при нагреве смесей: (а) – нестехиометричного КП1; (б) – стехиометричного БИ<sub>СТ</sub> [Дёмина, Михайлов, 1993]. Обозначение фаз на (а) и (б): 1 – БИ, 2 – форстерит, 3- энстатит, 4 – хризоберилл, 5 –фаза структурного типа петалита (ФСП), 6 – фаза со структурой  $\beta$ -кварца (ФСКВ)

**Выводы:**

1. Опробованы химические методы подготовки исходной шихты для синтеза бериллиевого индиалита состава  $\text{Mg}_{1,81}\text{Be}_{1,09}\text{Al}_{2,27}\text{Si}_{5,84}\text{O}_{18}$ ;
2. Показана высокая эффективность золь-гель методики подготовки прекурсора: твердофазным спеканием полученной шихты синтезирован практически монофазный бериллиевый индиалит;
3. Установлено резкое отличие этапов синтеза бериллиевого индиалита (по набору промежуточных фаз и по интервалам их доминирования) при золь-гельной пробоподготовке БИ состава КП1 от наблюдавшегося при аналогичном синтезе БИ<sub>СТ</sub> из



тонко измельченной смеси сухих оксидов исходных компонентов;

4. Выявлено, что при использовании золь-гель методики подготовки прекурсора бериллиевый индиалит начинает формироваться на 275 градусов ниже, чем при том же режиме нагрева с применением керамической технологии;

5. Впервые показана промежуточная роль фазы со структурой  $\beta$ -кварца в твердофазном процессе формирования конечного продукта – бериллиевого индиалита нестехиометричного состава, обогащенного бериллием и алюминием, но обедненного магнием и кремнием относительно идеальной стехиометрии;

6. Установлено, что при проведении ТФС на основе прекурсора, полученного золь-гель методом, основной объем конечного продукта БИ состава КП1 формируется за счет преобразования: фазы со структурой петалита и лишь небольшая часть – из фазы со структурой кварца.

### *Литература:*

Демина Т.В., Михайлов М.А. Формирование соединений со структурой берилла при твердофазном взаимодействии и в некоторых расплавных средах. // Эксперимент в минералогии, Черноголовка: ИЭМ РАН. – 1993. – С. 154-189.

Колмогоров Ю.Г., Папета А.Ф., Павлушкина Т.К., Сапунар М.З., Морозова И.В., Хапов А.С., Воробьев С.П., Лукоперова М.Г. Раствор для получения бесщелочного термостойкого стекла // Патент России № 2273607, публ. 2006.04.10, МПК С03В 8/02 (2006.01)

Михайлов М.А., Козлов А.Н., Богданова Л.А., Демина Т.В. О роли расплава при твердофазных процессах // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле». – Москва. – 2009. – 203 с.

Печерская С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А., Белозёрова О.Ю. Симметрия и упорядочение соединений со структурой берилла в обогащённой магнием части системы бериллиевый индиалит – кордиерит – берилл // Кристаллография. – 2003. – Т.48. – №3. – С. 409-415.

Печерская С.Г., Михайлов М.А., Богданова Л.А., Пройдаков А.Г. Применение механической активации для твердофазного синтеза бериллиевого индиалита // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – С. 313-316.

Hu Yi, Tsai H.-T. Synthesis and characterization of (MgO, BaO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics from the sol-gel process // J. of Non-Cryst. Sol. – 2001. – V. 286. – P. 51-57.

Sei T., Eto K., Tsuchiya T. The role of boron in a low-temperature synthesis of indialite ( $\alpha$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) by sol-gel process // J. of Mat. Sci. – 1997. – V. 32. – P. 3013-3019.

## **МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ**

Мухетдинова А.В.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, mukh@igc.irk.ru*

Внедрение компьютерных методов в обработку химико-аналитических данных является магистральным путем развития аналитических лабораторий, ведущих рутинные исследования. Одним из путей компьютеризации аналитических лабораторий мы видим в адаптации программного комплекса (ПК) "Селектор" к решению химико-аналитических задач. Организация и внедрение методов термодинамического моделирования применительно к решению химико-аналитических задач позволит сократить количество проб и число аналитических определений.

Сущностью предлагаемого подхода является разработка физико-химических

моделей, имитирующих процессы химического анализа. Физико-химическая модель позволяет не только с высокой точностью рассчитывать состав и содержание фаз и компонентов, присутствующих в исследуемых объектах, но и подбирать условия ведения анализа. Необходимым и достаточным условием данного подхода является то, что результаты химических и физических методов анализа оказываются взаимосогласованные, благодаря использованию метода минимизации свободной энергии Гиббса.

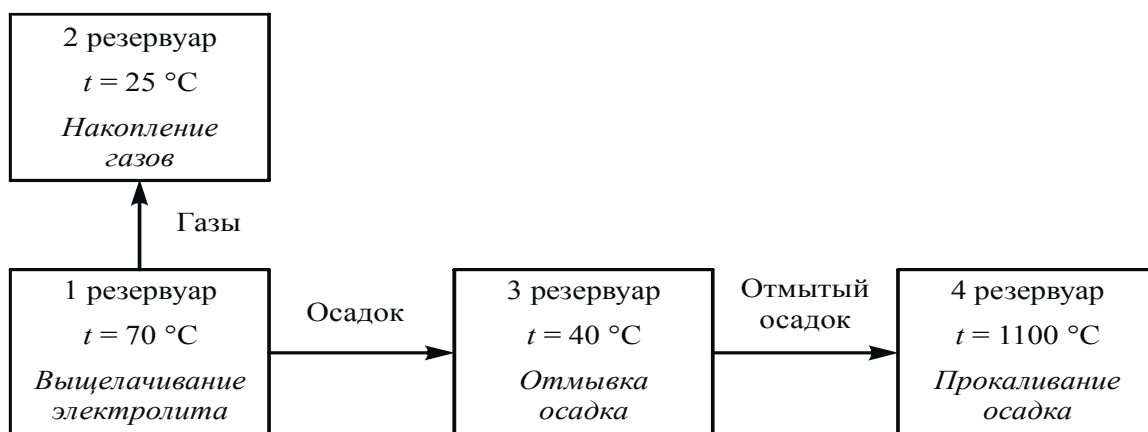
На примере процесса плавления электролита алюминиевого производства показана возможность использования физико-химического моделирования (ФХМ) в качестве способа обработки химико-аналитических данных. Предложена физико-химическая модель, позволяющая определять фазовый и элементный (Al, F, Na, Ca, Mg) составы электролита и величину криолитового отношения *in situ* по результатам химического анализа закristализованных проб. Модель позволяет корректировать аналитические данные, что существенно сокращает количество лабораторных исследований. Установлено, что химико-аналитическим данным свойственна значительная погрешность определения содержания фтора и других элементов в электролите, вызванная потерями фтора в процессе химического анализа (спекание образцов). Количество фтора, определенного по данным химического анализа, недостаточно для образования равновесных основных фаз электролита данного состава [Мухетдинова, 2009]. Применение модели позволило оценить степень ошибки определения содержания фтора и других элементов и скорректировать общий химический состав (табл. 1), сократив тем самым аналитические определения.

Поскольку химический анализ дает информацию только о компонентах, РФА – о наличии тех или иных фаз, то ПК «Селектор» является перспективным инструментом дополнения и согласования данных, получаемых аналитическими методами.

С помощью ФХМ также можно разрабатывать и совершенствовать аналитические методики. Так, например, усовершенствована методика и подобраны условия и параметры (концентрация  $AlCl_3$ , pH, время растворения) для определения содержания глинозема в электролитах алюминиевого производства [Мухетдинова, 2010]. На примере физико-химической модели расчета массовой доли глинозема ( $Al_2O_3$ ) в электролитах алюминиевого производства рассмотрен оперативный способ уточнения, корректировки и согласования аналитических данных. Физико-химическая модель процесса гравиметрического определения массовой доли глинозема в электролитах сформирована таким образом, что каждый резервуар соответствует определенной стадии процесса (рис. 1).

**Таблица 1.** Сопоставление результатов химического и рентгено-дифракционного фазового (РФА) анализов электролита с данными физико-химического моделирования (ФХМ), % (масс.)

Элементы	Химический анализ	Скорректированный химический состав	Фазы	РФА	Модель на основе скорректированного хим. состава
Al	14,22	13,86	$Na_3AlF_6$	52,3	52,02
Ca	3,5	3,3	$Na_5Al_3F_{14}$	38,0	37,5
F	49,8	52,0	$MgF_2$	2,86	2,80
K	0,55	0,54	$CaF_2$	5,60	6,5
Li	0,19	0,15	$K_2NaAlF_6$	1,21	1,18
Mg	1,14	1,10			
Na	30,22	29,05			
Сумма	99,60	100,00*	Сумма	100,00	100,00
КО				2,38	2,30



**Рис. 1.** Блок-схема модели «Определение массовой доли глинозема в электролите»

Расчет массовой доли глинозема, основанный на минимизации термодинамических потенциалов [Каргов, 2002], позволяет помимо мольных количеств компонентов системы, определить условия их существования, сделать вывод о достижимости полного извлечения. Другими словами, моделирование отображает происходящие в сложных системах физико-химические процессы, точную информацию о которых невозможно получить классическими методами анализа.

Также для анализа горных пород иногда оказывается невозможным использование только аналитических методов анализа вещества. Ниже рассмотрена попытка применения физико-химического моделирования для определения закисного железа в силикатных и карбонатных породах. Предложены модели для определения содержания FeO по двум химическим методикам.

Первая – перманганатный метод определения – находящееся в растворе железо предварительно восстанавливают до двухвалентного, а затем окисляют (титруют) раствором перманганата калия [Пономарев, 1961]. При этом на точность результатов анализа влияют высокие содержания марганца, содержание которого в исследуемых образцах меняется в диапазоне от 0.1 до 2.7 %, и сульфидов, которые также присутствуют в карбонатных породах. Используемая при рутинном анализе упомянутая методика не всегда учитывает влияние этих факторов, поэтому для карбонатных пород, имеющих достаточно высокие концентрации FeO, эта погрешность может значительно исказить результаты анализа.

Вторая методика – породу разлагают  $H_2SO_4 + HF$  в присутствии ванадата аммония на холоду. Разложение проводят на холоду, т.к ионы ванадия (V) недостаточно устойчивы в горячих растворах, содержащих HF. Пятивалентный ванадий окисляет двухвалентное железо по мере того, как оно переходит в раствор при разложении, благодаря чему предотвращается окисление  $Fe^{2+}$  кислородом воздуха и отпадает необходимость разлагать образцы в атмосфере инертного газа. Избыток ванадата аммония определяют титрованием его раствором соли Мора [Yokoуama T].

При определении содержания FeO с помощью первой методики не представляется возможным оттитровать анализируемый раствор перманганатом калия в виду мешающего влияния марганца, содержащегося в пробе. Согласно литературным данным [Пономарев, 1961], образующийся при титровании железа перманганатом калия  $Mn(II)$  легко окисляется в присутствии HF и образует малодиссоциирующий фторид  $Mn(III)$ , который и оказывает мешающее влияние при титровании пробы. Для устранения влияния марганца в химическом анализе добавляют борную кислоту. Однако полностью это мешающее влияние не устраняется. В связи с этим возникла необходимость определения форм существования Fe и Mn в анализируемых пробах соответствующих условиям

эксперимента. То есть ответить на вопрос: действительно ли соблюдая все операции, описанные в аналитической методике 1, железо переходит в двухвалентное состояние, и в каком виде присутствует марганец. Были построены физико-химические модели для определения содержания FeO в горных породах по методике 1 и 2 (табл. 2). Модели аналитических методик представляют собой последовательно сопряженные резервуары, каждый из которых является стадией анализа. Между резервуарами осуществляется определенный обмен, поддерживается материальный и энергетический баланс. Для построения моделей были использованы данные по содержанию SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, потери при прокаливании в силикатных и карбонатных породах, полученные химическим методом и методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Резервуарно-динамические модели позволили установить формы существования элементов в анализируемых породах при разложении их серной и плавиковой кислотами в токе углекислого газа или в присутствии ванадата аммония на холоде. Согласно результатам моделирования в растворе (pH = 0,3-0,8) в равновесии преобладают следующие ионы и соединения железа и марганца: Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, FeF<sup>+</sup>, FeOH<sup>2+</sup>, FeSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, MnF<sup>+</sup>. Установлено, что марганец присутствует в виде MnF<sup>+</sup>, но в отличие от химического анализа в физико-химическом моделировании это не оказывает мешающего влияния на определение железа, поскольку можем точно оценить количество форм этих элементов. В химическом анализе с помощью перманганатного метода можем оценить только сумму железа и марганца, что при высоких содержаниях марганца (от 1 %) может внести значительный вклад в погрешность анализа.

**Таблица 2.** Сопоставление результатов моделирования с аттестованными значениями содержаний FeO в стандартных образцах для горных пород

№ проб	Методики определения FeO		
	Рез-ты ФХМ		Аттестованное значение
	Методика 1 (с KMnO <sub>4</sub> )	Методика 2 (с NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> )	
BCR-1	9,11	8,56	8,88
И-12-5	3,28	3,11	2,99
И-14-9	0,16	0,12	0,10
И-14-4	0,18	0,11	0,10
СГХМ-3	0,19	0,20	0,24
Си-3	1,89	2,10	1,82
Си-1	0,33	0,33	0,35
сг-1а	1,44	1,52	1,41
сг-2	1,30	1,00	1,08
сг-3	1,54	1,51	1,61
бил-1	1,49	1,64	1,60

Выполненные исследования показали, что достоинством физико-химического моделирования является оперативная имитация химических экспериментов, что позволяет сократить количество проб и число аналитических определений. Разработанные модели адекватно описывают рассматриваемые методики определения общего и закисного железа в горных породах. С помощью моделей, имитирующих ряд химических экспериментов, представляется возможным рассчитать содержания и формы существования элементов в растворе, образующемся в процессе разложения горных пород серной и плавиковой кислотами в токе углекислого газа или в присутствии ванадата аммония. В результате чего можно оперативно рассчитать содержание железа в анализируемой пробе независимо от содержания элементов-примесей.

Таким образом, аналитику представляется возможность объективно проверять

полученные данные путем согласования их различными методами. Физико-химическое моделирование обеспечивает высокую производительность, не требуя никаких затрат на пробоподготовку. Поэтому предлагаемый метод может быть внедрен в любой аналитической лаборатории как инструмент расчета и корректировки химического и фазового состава любых природных и технологических объектов.

#### *Литература:*

Мухетдинова А. В. Исследование электролитов алюминиевого производства с помощью физико-химического моделирования /А. В. Мухетдинова, В.А Бычинский, А.А Тупицын, А.Л Финкельштейн // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2009. – № 4. – С.29-34.

Мухетдинова А. В. Совершенствование методики определения глинозема в электролите / А.В. Мухетдинова, В.А. Бычинский, А.А. Тупицын, А.Л. Финкельштейн // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2010. – № 4. – С. 11-16.

Пономарев А. Н. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.:Изд\_во АН СССР. – 1961. – 414 с.

Карпов I. K., Chudnenko K. V., Kulik D. A., Bychinskii V. A. // Amer. J. Sci. 2002. V. 302. No. 4. P. 281.

Yokoyama T., Nakamura E. Precise determination of ferrous iron in silicate rocks // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2002. – V. 66. – №. 6. – P. 1085-1093.

## **ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ЭФФЕКТИВНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СЕГРЕГАЦИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ В КРЕМНИИ**

Пресняков Р.В.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, ropr@igc.irk.ru*

Цель настоящего исследования заключается в том, чтобы экспериментально установить пределы физических возможностей сегрегационного геттерирования переходных примесей в кремнии (очистки), традиционно содержащихся в металлургическом кремнии и имеющих благоприятные равновесные коэффициенты сегрегации ( $k_0 \ll 1$ ), при получении из него мультикристаллического кремния направленной кристаллизацией. В основном эти примеси представлены 4-м периодом системы элементов Менделеева (Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), а также 3-м периодом (Mg, Al).

При выращивании слитка в ходе увеличения доли закристаллизовавшегося кремния ( $f$ ) процесс сегрегации примеси, находящейся в расплаве в исходной концентрации  $C_0$ , соответствует её коэффициенту распределения и описывается уравнением Пфанна:

$$C = C_0 k_{eff} (1 - f)^{k_{eff} - 1} \quad (1).$$

Выражение Бартона показывает, что коэффициент  $k_{eff}$  в реальности зависит от нескольких параметров:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-(V\delta/D)}} \quad (2),$$

где  $V$  – скорость роста кристалла,  $\delta$  – толщина диффузионного слоя,  $D$  – коэффициент диффузии примеси в расплаве [Пфанн., 1970].

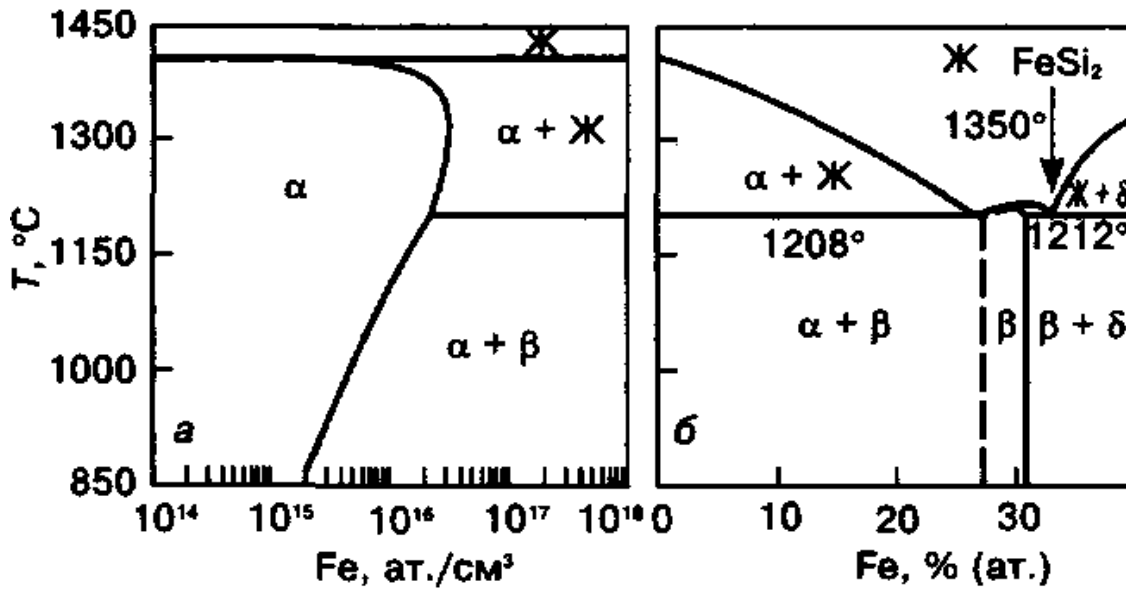


Рис. 1. Микродиаграмма примеси железа в кремнии (а) и фрагмент полной бинарной системы Fe-Si (б) [Горелик и др., 2003].

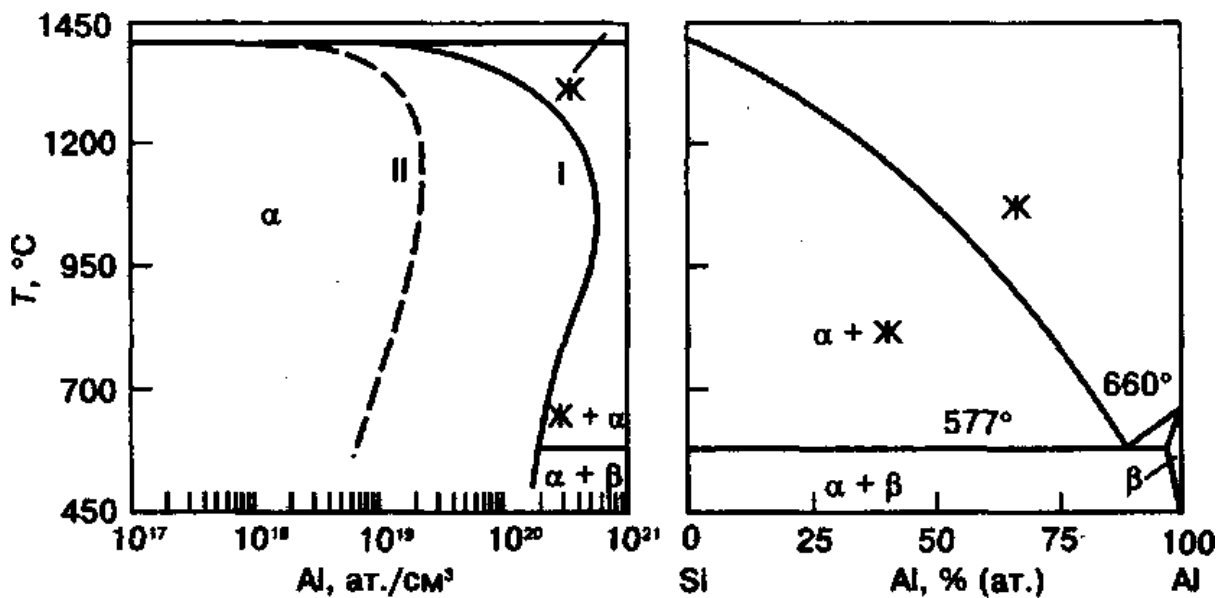


Рис. 2. Микродиаграмма примеси алюминия в кремнии (слева) и полная бинарная система Al-Si (справа). I - солидус по данным металлографических исследований, II - солидус по данным электрофизических исследований [Горелик и др., 2003].

Соотношение 2 показывает, что эффективный коэффициент распределения примеси отличается от  $k_0$ , определяемого отношением концентраций примеси в твёрдой и жидкой фазах, находящихся в равновесии. Рост кристалла происходит в неравновесных условиях даже при умеренных скоростях кристаллизации. Для примесей, оттесняемых фронтом кристаллизации в расплав ( $k_0 < 1$ ), концентрация непосредственно у растущей поверхности превышает концентрацию в объеме расплава, поэтому  $k_{eff} > k_0$ . Причем по мере роста кристалла концентрация примеси у поверхности возрастает, а  $k_{eff}$  приближается к 1 вплоть до возникновения концентрационного переохлаждения.

Тем не менее неясно поведение  $k_{eff}$  при переходе к более чистому исходному сырью (уменьшении  $C_0$ ) тогда как микродиаграммы традиционного ряда примесей в металлургическом кремнии имеют характерный вид, показанный на примере железа (рис. 1) и алюминия (рис. 2).

Главной трудностью упомянутой выше технологической задачи является то, что переходя к более низким концентрациям и высокой чистоте кремния, требуется максимально исключить возможное заражение примесями на этапах - от подготовки шихты для выращивания мульткристаллического кремния до подготовки проб на химический анализ методом ICP MS. В особенности это касается высоких содержаний железа и алюминия в рафинированном кремнии (табл. 1).

Указанные в таблице 1 значения на 2-3 порядка превышают данные по предельно допустимым концентрациям этих примесей применительно к кремнию для солнечной энергетики [Hofstetter, 2009].

**Таблица 1.** Распределение концентраций Al, Fe в массовых % по высоте ( $h = 3,2$  см) слитков пятикратной перекристаллизации металлургического кремния, справа относительные среднеквадратичные отклонения в % (ICP MS).

Примесь	Al				Fe			
	$1,5 \times 10^{-4}$				$0,6 \times 10^{-4}$			
ПО	Слиток №1		Слиток №2		Слиток №1		Слиток №2	
	$N \times 10^{-4}$	ОСКО	$N \times 10^{-4}$	ОСКО	$N \times 10^{-4}$	ОСКО	$N \times 10^{-4}$	ОСКО
0,2 см	1,4	12	4,0	54	1,6	41	4,1	36
1,2 см	1,6	2	3,4	51	1,1	31	1,6	27
1,7 см	1,2	1	2,7	8	1,1	21	1,5	13
2,1 см	1,7	15	2,5	4	0,9	4	2,9	80
2,5 см	1,2	18	2,4	0,5	2,3	41	2,1	15
3,0 см	1,8	29	2	49	0,9	28	1,7	88

#### Литература:

- Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов. – М.: МИСИС. – 2003. – 480 с.  
 Пфанн В. Зонная плавка. / Перевод с английского. – М.: Изд-во «Мир» – 1970 – 366 с.  
 Hofstetter J. Acceptable contamination levels in solar grade silicon: From feedstock to solar cell // Material Science and Engineering B. – 2009. –V. 159-160. – P. 299-304.

# ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{SrF}_2$ , АКТИВИРОВАННЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

Сизова Т. Ю.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, sizova@igc.irk.ru*

Известно, что при аддитивном окрашивании  $\text{CaF}_2$ , активированного примесями La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y, а также при радиационном окрашивании фторидов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , активированных примесью Y создаются фотохромные центры окраски (два электрона, захваченные комплексным ядром, состоящим из трехвалентного иона примеси и анионной вакансии) [Staebler, 1971]. Окрашенные кристаллы при воздействии света изменяют свой цвет. При этом фотохромные центры (далее PC центры) преобразуются в ионизированные фотохромные центры (далее  $\text{PC}^+$  центры).

В докладе представлены результаты исследования оптического поглощения фотохромных центров, их термического разрушения в кристаллах  $\text{SrF}_2$ , активированных La, Y, Ce, Gd и Lu, в диапазоне температур 80-500 К. Кристаллы выращивались методом Стокбаргера в графитовом тигле в вакууме.

Концентрация примесей редких земель составляла 0,3-1,8 молярных процента.

При облучении рентгеновским излучением при 80К в кристаллах  $\text{SrF}_2$ , активированном La, Ce, Gd и Lu создаются  $\text{PC}^+$  центры, в то время как при облучении кристаллов  $\text{SrF}_2$ , активированных Y и Lu, наблюдается создание PC центров. Полосы поглощения фотохромных центров в кристаллах  $\text{SrF}_2$ , активированного рассматриваемыми редко-земельными элементами сдвинуты в длинноволновую область относительно полос поглощения, наблюдаемых в кристаллах  $\text{CaF}_2$ , активированного теми же элементами [Бугаенко, Раджабов, 2008], аналогично полосам F-центра. При нагревании кристаллов до температуры около 500 К все центры разрушаются. Исследования линейного дихроизма в фотохромных кристаллах  $\text{CaF}_2$  определяют тригональную структуру центра. Аналогичные исследования планируется провести для кристаллов  $\text{SrF}_2$ , активированных вышеуказанными редкоземельными элементами.

## *Литература:*

Бугаенко Т. Ю., Раджабов Е. А. Термическое разрушение фотохромных центров окраски в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , активированных La и Y. // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – № 9. – С. 1607-1609.

Staebler D. L., Schnatterly S.E. Optical studies of a photochromic color center in rare-earth-doped  $\text{CaF}_2$  // Physical Review. – 1971. –Т. В. – № 3. – С. 516-526.



# ПЕРЕНОС ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ $\text{Pr}^{3+}$ ПРИ РЕНТГЕНОВСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Шендрик Р. Ю.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, roshen@yandex.ru*

Сегодня большой интерес представляет изучение неорганических сцинтилляторов, активированных ионами  $\text{Pr}^{3+}$ . Ранее нами было показано [1, 2], что кристаллы щелочно-земельных фторидов, активированные ионами  $\text{Pr}^{3+}$ , могут быть использованы в качестве сцинтилляционных детекторов в гамма-каротажных исследованиях. Исследуемые кристаллы демонстрировали высокую температурную стабильность светового выхода.

Фундаментальный и практический интерес представляет изучение механизмов переноса возбуждения от кристаллической решетки на центр свечения при попадании в сцинтиллятор частиц высокой энергии.

В работе [3] выяснено различие механизмов переноса энергии в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , активированных  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ . Однако до конца механизм переноса энергии в кристаллах, активированных  $\text{Pr}^{3+}$  не ясен.

Для того, чтобы установить механизм переноса энергии, в данной работе проводилось исследование температурных зависимостей 5d-4f люминесценции при возбуждении рентгеновским излучением и исследование кривых термолюминесценции в широком интервале температур (от 7 К до 290 К).

Выяснено, что основным механизмом переноса возбуждения от кристаллической решетки к центрам свечения (ионы  $\text{Pr}^{3+}$ ) является последовательный захват сначала дырки, с образованием  $\text{Pr}^{4+}$  центра, а потом электрона, с образованием центра  $(\text{Pr}^{3+})^*$ , и последующей рекомбинацией и свечением.

## *Литература:*

Shendrik R. Y., Radzhabov E. A. Применение сцинтиллятора  $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$  для гамма-картажа. // Известия ВУЗов. Физика. – 2009. – № 8/2. – С. 563-565.

Shendrik R. and Radzhabov E.. Temperature dependence of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  emission in  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ . // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2010. – V. 57. – № 3. – Part 2. – P. 1295-1299.

Shendrik R., Radzhabov E., and Nagirnyi V. Time-resolved spectroscopy of 5d-4f transitions in  $\text{Pr}^{3+}$  doped alkali-earth fluorides. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2010, 15, 012083

# АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГЕОХИМИИ

## ОПТИМИЗАЦИЯ ИСП-МС ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОЗАРЯДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОДАХ

Аношкина Ю.В., Асочакова Е.М.

*ТГУ, Томск, [julia-seversk@mail.ru](mailto:julia-seversk@mail.ru)*

За последние годы метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) совершил огромный скачок в своем развитии и стал основным методом для решения задач элементного и изотопного анализа редких и рассеянных элементов. ИСП-МС обладает широким диапазоном определяемых концентраций (9 порядков) и низкими пределами обнаружения (до  $10^{-8}$ - $10^{-12}$  мг/л в растворе). Поскольку потенциалы ионизации всех металлов меньше потенциала ионизации аргона, ИСП-МС позволяет анализировать более 80 элементов, как встречающихся в природе, так и техногенных.

Тем не менее, основной проблемой является пробоподготовка геологических матриц к ИСП-МС. К настоящему времени разработано довольно много схем вскрытия геологических образцов [Casseta, Giaretta, 1990], но большинство из них многоступенчаты, трудоемки и длительны во времени. В частности, в нашей лаборатории разработано и внедрено несколько схем анализа горных пород разной природы, позволяющие экспрессно и достоверно определять высокозарядные элементы [Аношкина, Никитина, 2009].

Тем не менее, при анализе высокоуглеродистых пород возникла проблема, связанная с отсутствием воспроизводимости с методом сравнения – инструментальным нейтронно-активационным анализом (ИНАА). Результаты приведены в табл. 1. Данные породы совмещают в себе высокое содержание оксида кремния, алюминия и железа, а также органического вещества, поэтому представляют собой особую сложность для кислотного вскрытия.

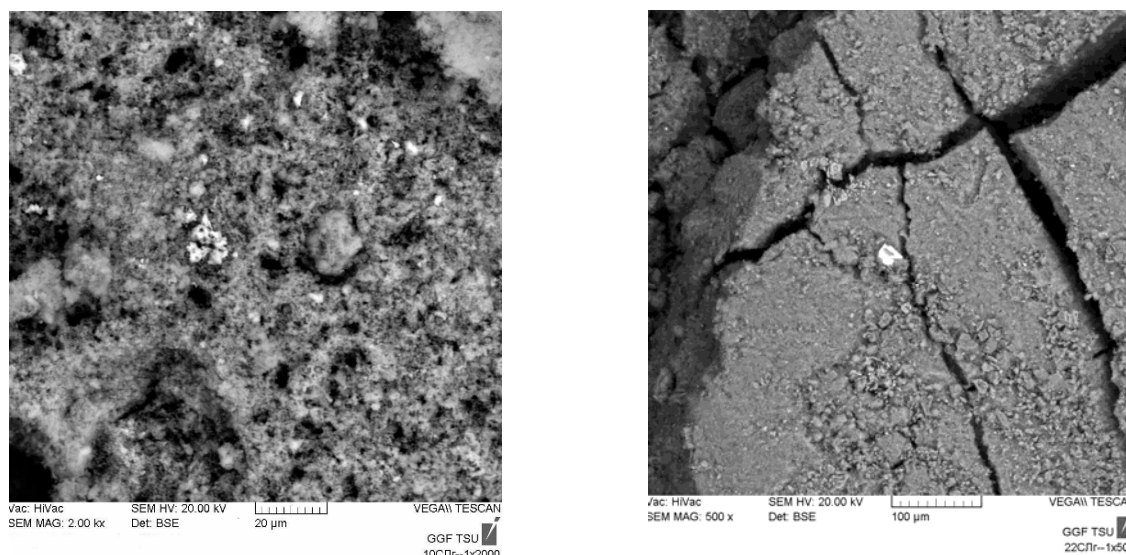
В связи с этим перед нами была поставлена задача выявления причин систематического занижения результатов анализа высокоуглеродистых пород. Для решения поставленной задачи нами был проведен эксперимент по выявлению невоскрываемой фракции на каждой стадии пробоподготовки. В качестве образца для анализа был выбран стандартный образец состава сланца черного (СЛг-1) Иркутского института геохимии им. А.П. Вернадского. Для этого после каждой стадии разложения были отобраны образующиеся осадки, высушены и проанализированы с помощью метода растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ РСМА). Надосадочная жидкость была проанализирована методом ИСП-МС. В ходе проведения эксперимента было выявлено, что на первой стадии происходит вскрытие матрицы с образованием нерастворимых фторидов алюминия, калия, железа. Состав осадка можно представить в виде оксидов:  $0,01\text{K}_2\text{O} \cdot 0,08(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 0,08\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,01\text{F}$  с включениями Y, Zr, Ta. В основной массе наблюдаются участки, обогащенные редкоземельными элементами (РЗЭ). На дальнейших стадиях разложения происходит частичное переведение фторидов РЗЭ в раствор и образование агрегатов, представляющих собой фториды алюминия с примесью петрогенных элементов. При этом происходит сорбция и дефектные включения La, Ce, Nd, Y в структуру новообразующихся осадков ( $0,03\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,1\text{MgO} \cdot 0,13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,4\text{F}$ ,  $0,01\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,05(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 0,05\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,09\text{SiO}_2 \cdot 0,13\text{K}_2\text{O} \cdot 1,17\text{F}$ ).

Так же образующиеся осадки отличались высоким содержанием углистого вещества. С целью выявления температурного диапазона, при котором происходит максимальный выжиг углистого вещества, образец был подвержен синхронному термическому анализу (СТА).

**Таблица 1.** Результаты анализа черного сланца методами ИСП-МС и ИНАА

Элемент	Метод анализа		
	ИСП-МС (1-ые результаты), г/т	ИСП-МС (2-ые результаты), г/т	ИНАА, г/т
La	1,95	7,78	8,43
Ce	4,74	15,14	14,92
Nd	2,08	5,26	6,33
Sm	0,56	1,32	1,69
Eu	0,14	0,39	0,46
Tb	0,086	0,23	0,40
Yb	0,47	0,87	1,63
Lu	0,065	0,15	0,20
Th	2,55	9,93	11,04
U	1,53	2,56	2,52

Примечание. 2-ые результаты ИСП-МС - анализ образцов по модернизированной схеме пробоподготовки.



**Рис. 1.** Осадки с включениями РЗЭ, полученные с помощью метода РЭМ.

При исследовании стандартного образца черного сланца (СЛг-1) мы воспользовались методикой предложенной в работе коллектива авторов [Термический анализ минералов...,1974]. В качестве основного критерия при определении углистого вещества была выбрана температура начала экзотермического эффекта. Образец СЛг-1 содержит термоактивные минералы, такие как хлорит, карбонаты, серицит, монтмориллонит, термические эффекты которых регистрируются в одинаковых с углистым веществом интервалах температур, что в свою очередь делает невозможным его диагностирование. В этом случае предлагается двукратное нагревание образца. В первом нагревании используется тигли с плотно прилегающими крышками, когда свободный доступ воздуха ограничен, а затем второе нагревание в открытых тиглях. Двукратное нагревание позволяет однозначно решить вопрос о присутствии в пробе углистого вещества и определить температуру его выгорания. На первом этапе проба нагревалась до 1100 °С со скоростью 40 °С в минуту в воздушной среде, тем самым мы избавлялись от

термических эффектов, характерных для минералов пробы (рис. 2).

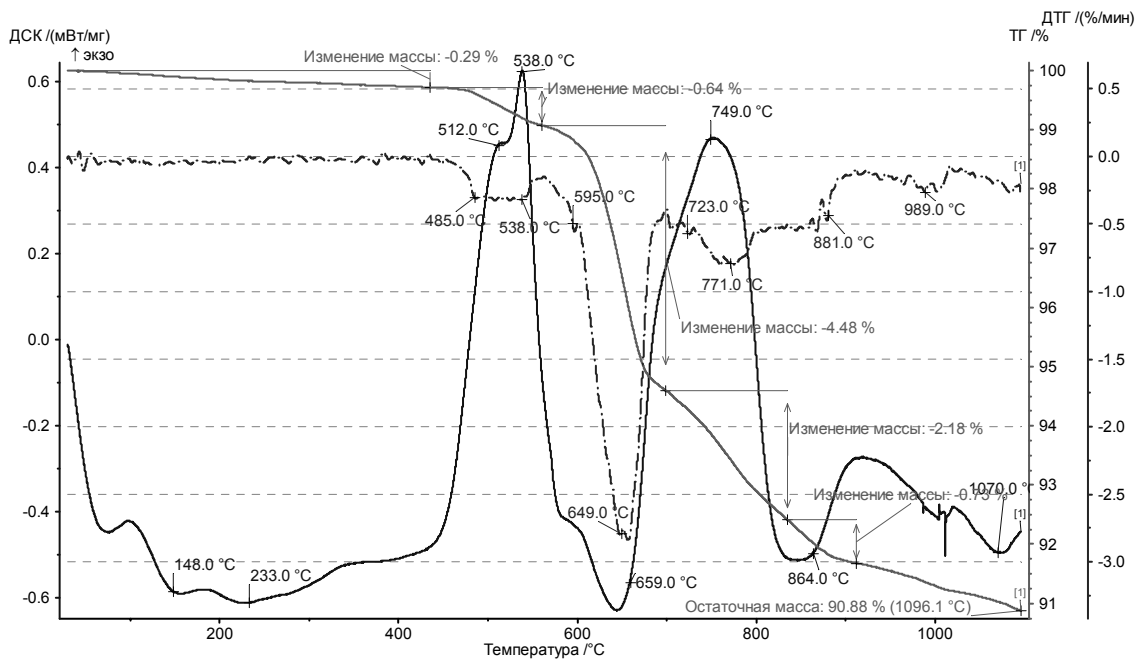


Рис. 2. Термограмма пробы СЛг-1, первый нагрев.

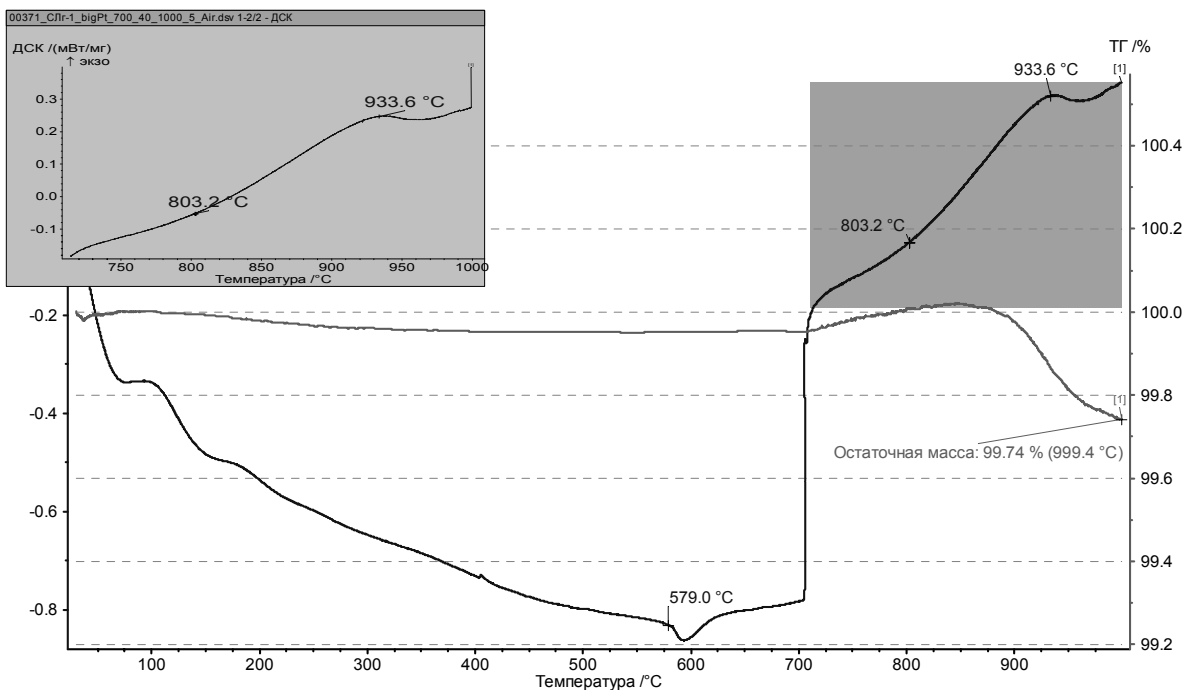


Рис. 3. Термограмма пробы СЛг-1, второй нагрев в открытых тиглях.

При втором нагревании эта же проба нагревалась в открытых тиглях по следующей температурной программе: до 700 °C с скоростью 40 °C / мин, до 1000 °C с скоростью 5 °C / мин (рис. 3). На первом сегменте нагревания на ДСК кривой четко отмечается эндотермический пик полиморфного превращения  $\alpha$ -кварца в  $\beta$ -кварц (-579). На втором сегменте на термогравиметрической кривой наблюдается небольшое увеличение массы образца, которое после уменьшается на 0,26%. На кривой ДСК регистрируется

экзотермической эффект пологой формы (начало +803,2). Экзотермический пик (+ 933,6) достигается после начала потери массы, что говорит о выгорании углерода из пробы через переход в углекислый газ (увеличение массы).

На основании данных, полученных с помощью термического анализа, нами был поставлен эксперимент по выжигу углистого вещества. Образцы выжигались 5, 10, 15 часов при температуре 850 °С в муфельной печи (табл. 2). При этом на основании данных полученных методом РЭМ, была модернизирована схема химической пробоподготовки, с акцентом на полное вскрытие матрицы на первой стадии разложения. Образец навеской 0,1г разлагался в три стадии HF – HCl - HNO<sub>3</sub> с длительным выдерживанием в открытой системе.

Таблица 2. Извлечение некоторых высокозарядных элементов в зависимости от режима обжига проб, г/т

Элемент	Аттестованное значение, г/т	Режим обжига			
		Без обжига	850 °С, 5 ч	850 °С, 10 ч	850 °С, 15 ч
Sc	20	19,27	19,25	19,60	20,93
Rb	112	103,15	100,64	103,67	110,64
Sr	142	138,27	145,28	147,58	146,30
Zr	176	173,41	172,12	172,78	178,40
Nb	12	11,61	11,99	11,98	12,06
Cs	4	4,25	4,39	4,44	4,49
Ba	376	322,38	324,27	335,11	375,31
La	28	19,52	22,43	23,20	27,40
Ce	53	41,56	48,02	49,81	53,21
Pr	6,2	5,33	6,00	6,28	6,30
Nd	25	20,19	22,76	23,81	27,47
Sm	5,4	4,21	4,57	4,78	5,32
Eu	1,2	0,90	0,99	1,07	1,08
Th	7,1	7,16	7,25	7,61	7,87
U	1,65	1,64	1,68	1,75	1,58

Из полученных данных видно что, увеличение экспозиции обжига особенно влияет на увеличение извлечения легких РЗЭ.

Таким образом, нами была получена информация о цепочке преобразований осадка в ходе вскрытия сложной геологической матрицы с высоким содержанием углистого вещества. Найден нескрываемый субстрат с редкоземельным компонентом, что позволило модернизировать схему химической пробоподготовки. Полученная схема химического анализа была применена к реальным образцам. Данные были сопоставлены с результатами ИНАА (таблица 1). Расхождение между результатами было признано незначимым.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.*

#### Литература:

Аношкина Ю.В., Никитина Е.И. Масс-спектральное (с индуктивно-связанной плазмой) определение редкоземельных элементов, циркония, гафния, ниобия и тантала в геологических образцах с применением микроволнового разложения. // Петрология магматических и метаморфических комплексов: Материалы Всероссийской научной конференции. – Томск. – 2009. – вып. 7. – С. 9-12.

Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра. – 1974. – 393 с.

Casseta B., Giaretta A., Mezzacasa G. . Determination of Rare Earth and Other Trace Elements in Rock Samples by ICP-Mass Spectrometry: Comparison With Other Techniques// Atomic spectroscopy. – 1990. – V. 11. – № 6. – P. 222-228.

# ВЫСОКОТОЧНЫЙ МЕТОД МС-ICP-MS ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИЗУЧЕНИЮ ПРИРОДНЫХ ВАРИАЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОТНОШЕНИЯ $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$

Баранова А.Н.

*ИГЕМ РАН, Москва, baranova.arina@gmail.com*

В природных объектах величина изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  принималась постоянной и равной 137.88 [Steiger, Jaeger, 1977]. Однако в 1972 г. в урановых рудах месторождения Окло (Габон, Западная Африка) был установлен сдвиг в изотопном отношении  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ . Изотопный состав урана в рудах месторождения оказался истощен (почти в 2.5 раза) по содержанию  $^{235}\text{U}$ , что объяснялось «выгоранием» этого изотопа в результате цепной ядерной реакции. Обнаружение урана со смещенным изотопным отношением  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  способствовало постановке исследований (начиная с середины 70-х гг. XX века), направленных на выявление вариаций этого отношения в различных геологических объектах. Интерес к этим исследованиям обусловлен в первую очередь тем, что традиционно изотопное отношение  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  применялось как нормировочное для внесения поправок на эффект масс-дискриминации в различных методах датирования. С другой стороны, фракционирование изотопов урана может служить геохимическим трассером при изучении окислительно-восстановительных условий на Земле. Однако точность альфа-спектрометрического и масс-спектрометрических методов ограничивала возможность обнаружения данных вариаций и оценку действительного их масштаба.

Появление многоколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ICP-MS) оказало существенное влияние на развитие целого ряда направлений в изотопной геологии, в том числе и на исследования вариаций изотопного состава урана в природных объектах. Благодаря использованию плазменного источника ионов главным преимуществом этого метода по сравнению с TIMS является его более высокая (в несколько раз) чувствительность по урану.

Теоретические расчеты и анализ опубликованных к настоящему времени данных показывают, что вариации изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  в природном уране, выраженные в относительных единицах –  $\delta$ , могут достигать величины 1.3‰, и обусловлены преимущественно физико-химическими причинами. Небольшой диапазон вариаций  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  требует высокой точности применяемых методов: в зарубежных работах погрешность определения указанного отношения на основе метода МС-ICP-MS составляет 0.005-0.006 % [Weyer et al., 2008].

В лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН выполнены работы по постановке высокоточного метода МС-ICP-MS с целью изучения вариаций изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  в геологических объектах. Изучены основные факторы, влияющие на точность измерения изотопного отношения, а также на правильность получаемых результатов. Измерение изотопного отношения урана  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  проводились на многоколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Neptune, оснащенном 9 коллекторами Фарадея и электрометрическими усилителями с динамическим диапазоном в 50V.

Основным фактором, влияющим на точность анализа в методе МС-ICP-MS является дискриминация изотопов по массе, возникающая из-за ряда физических явлений, происходящих в различных частях масс-спектрометра и проявляемая обычно в преимущественной передаче тяжелых ионов по отношению к более легким. Влияние этого эффекта на точность анализа может быть значительным: так, при анализе изотопного

состава урана отличие измеренного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  от «истинного» может достигать 2 %. Для его учета применяются процедуры «внешнего» и «внутреннего» нормирования. Применение процедуры «внешнего» нормирования, основанной на последовательном измерении образец - стандарт не позволяет в полной мере учесть этот эффект и тем самым ограничивает точность анализа. В настоящей работе был применен способ «внутреннего» нормирования, в основе которого лежит использование пары изотопов с постоянными изотопными отношениями. Естественный изотопный состав урана представлен 3 изотопами:  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ .  $^{234}\text{U}$  малораспространен в природе, кроме того, значительные вариации  $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$  затрудняют использование указанного отношения для внутреннего нормирования. По этой причине был изготовлен опорный раствор, содержащий искусственные изотопы урана –  $^{236}\text{U}$  и  $^{233}\text{U}$ . Опорный раствор с соотношением  $^{236}\text{U}$  и  $^{233}\text{U}$  1:1 был изготовлен из концентрированных моноизотопных растворов, представляющих собой: образец  $^{233}\text{U}$  (РИ СОП №1/650-2008) – азотнокислый раствор, а образец  $^{236}\text{U}$  (ГСО 7517-99) – серый порошок закиси-окси урана. Изотопный состав урана в трасере аттестовывался с использованием международного стандартного образца CRM-112a, значение отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  для которого составляет 137.844 [Condon et al., 2010]. Значение отношения  $^{236}\text{U}/^{233}\text{U} = 1.03048 \pm 8$  получено как среднее по 8 анализам в течение 3 месяцев.

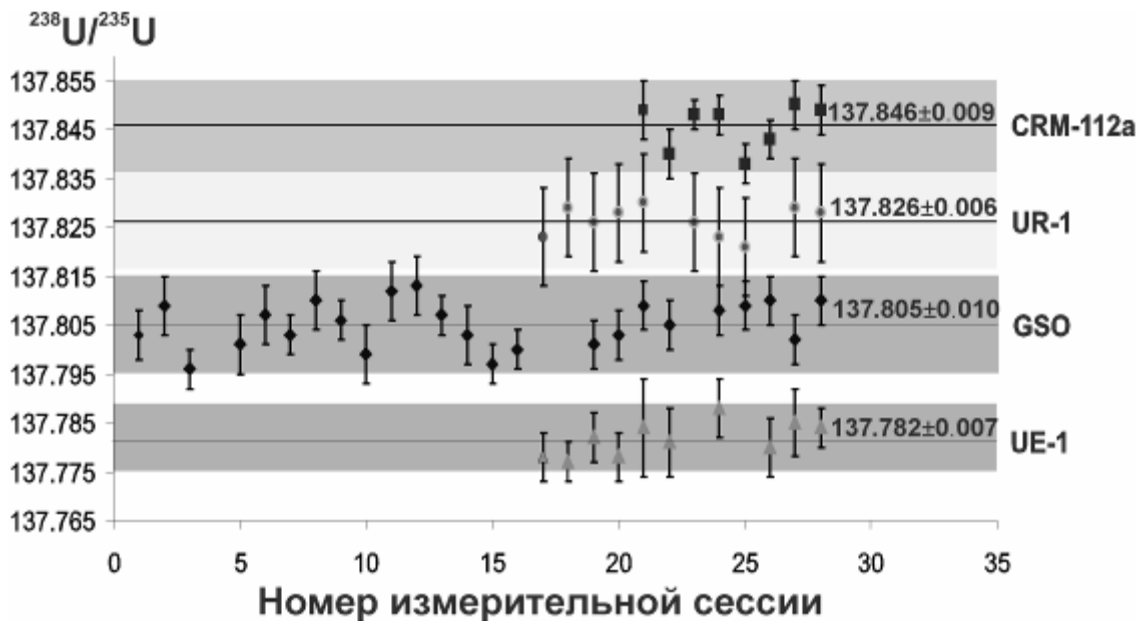
Разработанная методика была опробована на наборе стандартных образцов урана: международном стандарте CRM-112a; государственном стандартном образце ГСО 7521-99; опорном образце УЕ-1, выделенном из массивного настурана, отобранного на гидротермальном месторождении пермского возраста (275 млн. лет) Чаули (Узбекистан) и химическом реактиве UR-1. Раствор урана с концентрацией 1 мкг/г позволяет получать сигнал интенсивностью  $3.5 \cdot 10^{-10}$  А (35В) на 238 массе, что соответствует  $\sim 2.7 \cdot 10^{-12}$  А (270mV) для  $^{235}\text{U}$ . Отношение трассер/образец в анализируемом растворе было выбрано таким образом, что интенсивность сигналов  $^{233}\text{U}$  и  $^{236}\text{U}$  составила примерно  $\sim 5.5 \cdot 10^{-12}$  А (550 mV).

После проведения каждого анализа проводилась математическая обработка полученных результатов, с целью учета эффекта масс-дискриминации, интерференционных наложений и тока рассеянных ионов. Для учета эффекта масс-дискриминации измеренные изотопные отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  корректировались нормализацией измеренного отношения  $^{236}\text{U}/^{233}\text{U}$  к истинному с использованием экспоненциального закона фракционирования. Изотопическая чувствительность, которую в изотопных масс-спектрометрах принято оценивать по ионному току на массе 237 составляет не более  $3 \cdot 10^{-6}$  (отношение интенсивности ионного тока в области 237 массы к 238). Таким образом, вклад тока рассеянных ионов от  $^{238}\text{U}$  в интенсивности менее распространенных  $^{236}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  незначителен и им можно пренебречь. Вклад ионного тока гидрида  $^{235}\text{UH}^+$  в общую интенсивность ионного тока на 236 массе учитывался по соотношению интенсивностей ионных токов  $^{238}\text{UH}^+$  на 239 массе и  $^{238}\text{U}^+$  – на 238. Стандартные образцы  $^{233}\text{U}$  и  $^{236}\text{U}$ , из которых был изготовлен опорный раствор, содержали некоторое количество  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , на которые также вносилась поправка. В чистом опорном растворе были измерены отношения  $^{235}\text{U}/^{236}\text{U} = 0.0000706 \pm 4$  и  $^{238}\text{U}/^{236}\text{U} = 0.00063 \pm 1$ . Исходя из полученных отношений и интенсивности ионного тока  $^{236}\text{U}$  в измеряемые отношения вносились поправки на  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , привнесенные в образец из опорного раствора.

Воспроизводимость значений изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , полученных для стандартных образцов, приведена на рис. 1.

Аналитическая погрешность ( $\pm 2\text{SD}$ ) по результатам параллельных анализов измерения изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  оценивалась по результатам анализов стандартного образца ГСО 7521-99, поскольку для этого образца проведено наибольшее число измерений – 23, выполненных на протяжении года. Оцененная погрешность

составила 0.007 %. Точность, реализованная в описанном методе, близка к достигнутой авторами аналогичных зарубежных работ – 0.005-0.006%. Как видно из графика, изученные образцы урана UR-1, UE-1, ГСО 7521-99 отличаются от международного стандарта CRM-112а более высоким содержанием  $^{235}\text{U}$ . Наблюдаемые различия в отношении  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  для ГСО 7521-99, UE-1 и UR-1 находятся за пределами погрешности измерения. Наибольшее отличие имеют образцы UR-1 и UE-1 – выраженное в  $\delta$  оно составляет 0.3 ‰. Различие в изотопном составе урана в образцах CRM-112а и UE-1 составляет 0.46 ‰.



**Рис. 1.** Воспроизводимость значений изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , полученных для стандартных образцов урана.

Результаты, полученные по международному изотопному стандарту урана CRM-112а, российскому стандарту ГСО 7521-99 и опорным образцам UE-1 и UR-1 показывают, что разработанная методика позволяет выявлять сдвиги в изотопном отношении  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  на уровне 0.01 %. Достигнутая точность позволяет не только расширить круг изучаемых геологических объектов, но и проводить детальные исследования, направленные на обнаружение вариаций в изотопном отношении как в пределах отдельных рудных зон, так и в сосуществующих минеральных фазах.

#### Литература:

- Steiger, R.H., Jaeger, E. // Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1977. – V. 36. – P. 359-362.
- Weyer S., Anbar A.D., Gerdes A., Gordon G.W., Algeo T.J., Boyle E.A. // Natural fractionation of  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2008. – V. 72. – P. 345-359.
- Condon D. J., McLean N., Noble S.R., Bowring S.A. // Isotopic composition ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) of some commonly used uranium reference materials // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2010. – V. 74. – P. 7127-7143.



# ОПРЕДЕЛЕНИЕ Au, Ag, Pt и Pd СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫМ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД, РУД И МИНЕРАЛОВ

Бусько А.Е., Шабанова Е.В.

ИГХ СО РАН, Иркутск, shev@igc.irk.ru

Более 40 лет назад иркутскими спектроскопистами под руководством Я.Д. Райхбаума был разработан сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ (САЭА) [Райхбаум, 1980]. Этот метод позволяет определить валовые содержания элементов в дисперсных пробах и, одновременно, получить уникальную информацию о гранулометрическом составе частиц размером более 2 мкм [Крестьянинов, 1968; Лужнова, 1970; Райхбаум, 1980; Попялковская, 1987; Прокопчук, 1994]. Геологическая проба, истертая в порошок, частицы которой представлены минералами и самородными элементами, непрерывно вводится в дуговой разряд, при пролёте через плазму каждая частица нагревается и испаряется. Наблюдаемая вспышка регистрируется как импульс интенсивности на длине волны спектральной линии элемента, из которого состоит частица, в течение некоторого интервала времени при минимальном спектральном фоне. Длительность таких вспышек составляет  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  секунды. Увеличение отношения сигнал / шум обеспечивает улучшение, в 100-1000 раз в сравнении с интегральной регистрацией, пределов обнаружения элементов, присутствующих в самородной форме или в виде рудных минералов. Это позволяет определять кларковые содержания благородных металлов (БМ – золота, серебра и элементов платиновой группы) непосредственно в порошках разнообразных пород и руд. Количество и форма импульсов, а также их амплитуда и длительность, каждого анализита позволяют определить валовые содержания БМ и оценить распределение по размерам частиц крупностью от 2 мкм. Для оценки распределения по размерам используются предположения, что все частицы, поступающие в плазму, имеют сферическую форму, и вспышки частиц БМ происходят неодновременно.

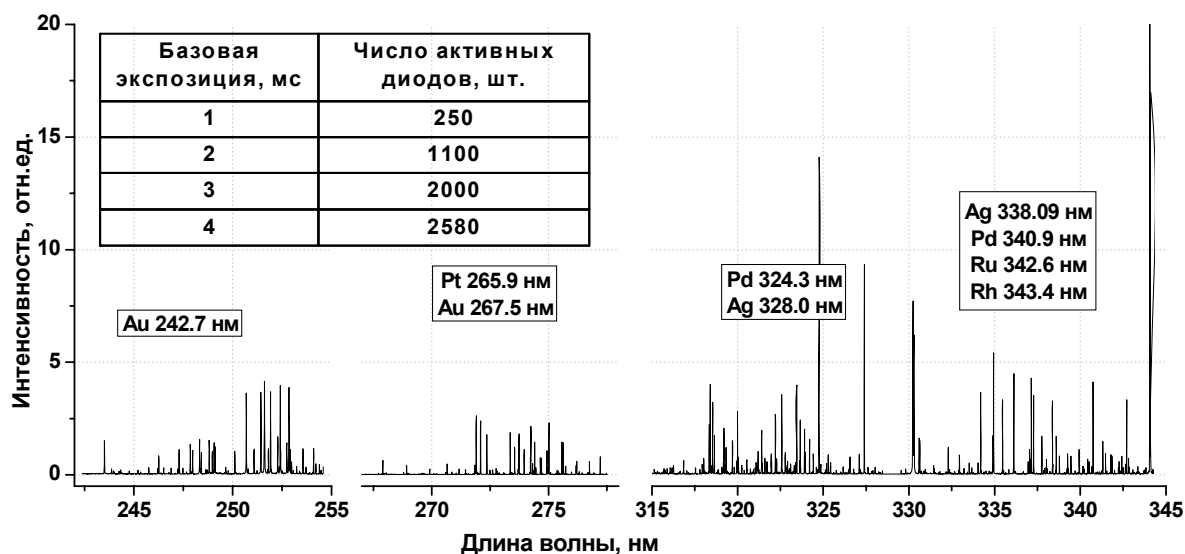


Рис. 1. Спектральные диапазоны, регистрируемые фотодиодными линейками

В настоящее время скантлляцияционный метод компьютеризирован и реализован на спектрографе СТЭ-1 с использованием установки "Поток" для введения порошковой пробы в плазму со встроенным электродуговым генератором "Шаровая молния" и четырёх фотодиодных линеек МАЭС с высоким временным разрешением (1-4 мс) [Васильева, 2010; Шабанова, 2010]. Спектры образцов регистрируются и обрабатываются в коммерческом ПО АТОМ. Каждая фотодиодная линейка регистрирует спектральный диапазон, в котором находятся аналитические линии БМ (рис. 1) при этом существует возможность индивидуального учёта фона для каждой аналитической линии: Au I 267,595 нм; Ag I 328,068 и Ag I 338,289 нм; Pt I 265,945 нм; Pd I 342,124 и Pd I 324,270 нм (рис. 2).

**Таблица 1.** Условия регистрации и получения скантлляцияционных спектров

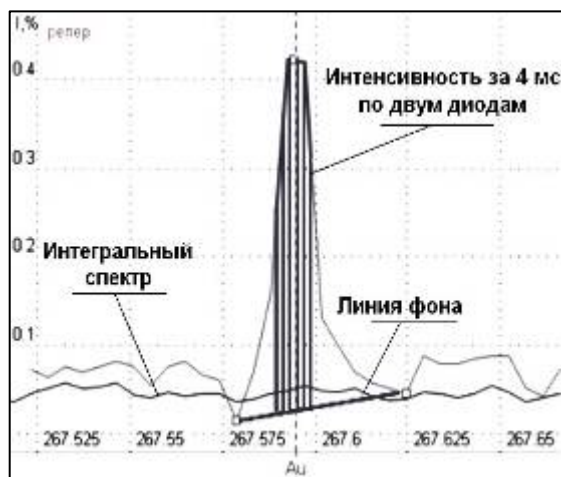
Аналит	Аналитическая навеска, мг	Режим работы генератора "Шаровая молния" и установки "Поток"		Режим работы высокоскоростной МАЭС, устанавливаемый в программе АТОМ			
		Характеристики тока		Скорость подачи пробы в плазму, мг/с	Экспозиция		Количество спектров
		Тип	Сила, А		Базовая, мс	Полная, с	
Au, Ag	150	Однополярный постоянный по 3,5 с	22	10	4	14	3500
		Переменный	22				
Pt, Pd	150	Переменный	27,5	8,8	4	16	4000

Для скантлляцияционного определения Au и Ag, или Pt и Pd опробованы разные условия получения спектров (табл. 1). Во всех случаях был использован обжиг электродов при переменном токе 30 А в течение 2,5 с. Показано, что переменный ток обеспечивает стабильное вхождение проб в плазму разряда и постоянный фоновый сигнал по сравнению с однополярным током.

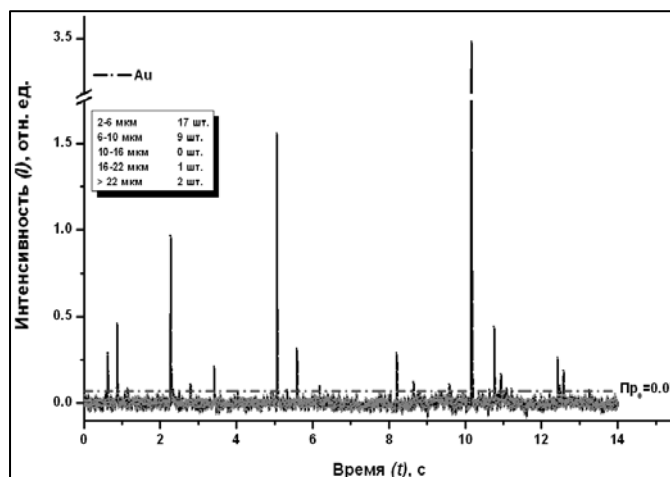
Определение валовых содержаний Au и Ag, Pt и Pd выполняли двумя способами: интегральная и импульсная регистрации. В обоих случаях строили градуировочные зависимости по спектрам стандартных образцов, контрольных проб и их смесей, а также применяли разбавление богатых образцов нейтральными средами (графитовым порошком и кварцитом). При импульсной регистрации в окне ПО АТОМ "Настройки анализа" было необходимо задавать нулевой порог ( $Pr_0$ ) – для исключения в используемом диапазоне спектра ложных шумов, которые можно принять за вспышки отдельных частиц. Для расчета величины нулевого порога для каждой линии определяемого элемента были использованы спектры стандартных образцов, в которых установленные содержания аналитов ниже их кларковых значений (табл. 2). В зарегистрированных в течение 14 или 16 секунд последовательностях спектров на длине волны аналита, после вычитания значения нулевого порога, проводился подсчёт количества импульсов, полученных от всех содержащих аналит частиц (рис. 3), рассчитывался с учетом индивидуального фона интенсивность аналитического сигнала каждой частицы и сумма интенсивностей для всех частиц.

**Таблица 2.** Значения  $Pr_0$  для аналитов

Аналит	Au		Ag		Pt	Pd	
Длина волны, нм	267,595	328,068	338,289		265,945	342,124	324,270
$Pr_0$ , отн.ед.	0,07	0,091	0,10		0,044	0,048	0,078
Использованные СО	Кв-1, СГД-2, ССв-1, СГ-1, СГ-2, СГ-3, ССЛ-1			Кв-1, СГД-2, ССв-1, СГ-1, СГ-2, СГ-3			



**Рис. 2.** Кривая испарения возбуждения (кривая выгорания) частиц за некоторый промежуток времени. Способ расчета



**Рис. 3.** Результаты счета Au-частиц на длине волны 267,595 нм в последовательности спектров СО СЗХ-4 с использованием рассчитанных значений нулевого и верхних порогов интенсивности импульсов

На рис. 4 показаны примеры градуировочных зависимостей для определения валовых содержаний (г/т): Au (0,004-25); Ag (0,03-34); Pt (0,25-10); Pd (0,002-35) при переменном токе. Среднеквадратичное отклонение (СКО) градуировок указывает на узкие доверительные интервалы, которые соответствуют уровню количественных измерений в случае выполнения анализа из представительных навесок.

Повторяемость результатов определения валовых содержаний рассчитана по результатам неоднократного анализа зашифрованных стандартных образцов. Правильность оценивали сравнением результатов сцинтилляционного анализа с аттестованными значениями в СО; результатами экстракционно-атомно-абсорбционного определения в пробах черных сланцев Колымы (месторождения Дегдекан, Светлое, Наталка) и в пробах, отобранных в Забайкалье (Читкандинская, Албазинская, Иннырская, Икобийская и Аянская свиты); результатами пробирного анализа образцов золоторудных месторождений Дальнего Востока.

Существенным препятствием при оценивании крупности частиц БМ является отсутствие стандартных образцов, в которых надёжно установлены распределения природных или синтетических частиц по размерам. Некоторые литературные источники приводят такую информацию для частиц Au и Ag, на основании которой по зарегистрированным спектрам была рассчитана зависимость интенсивности импульса от диаметра частиц. Для набора градуировочных образцов нами установлены распределения частиц Au и Ag по размерам. Полученные распределения частиц золота и серебра удовлетворительно сопоставимы с литературными данными. Повторяемость оценки распределения приближается к погрешности аттестации валовых содержаний при Au  $\geq 0,5$  г/т и Ag  $\geq 0,1$  г/т. Однако из-за отсутствия градуировочных образцов с известным распределением по частицам для платины и палладия нет возможности установить зависимости аналитического сигнала от размера частиц этих элементов.

Оценка метрологических характеристик разработанных методик с использованием нового спектрального оборудования показала, что результаты сцинтилляционного анализа (определение валовых содержаний и оценка распределения частиц по размерам) остаются полуколичественными, но по точности превосходят квантометрические определения.

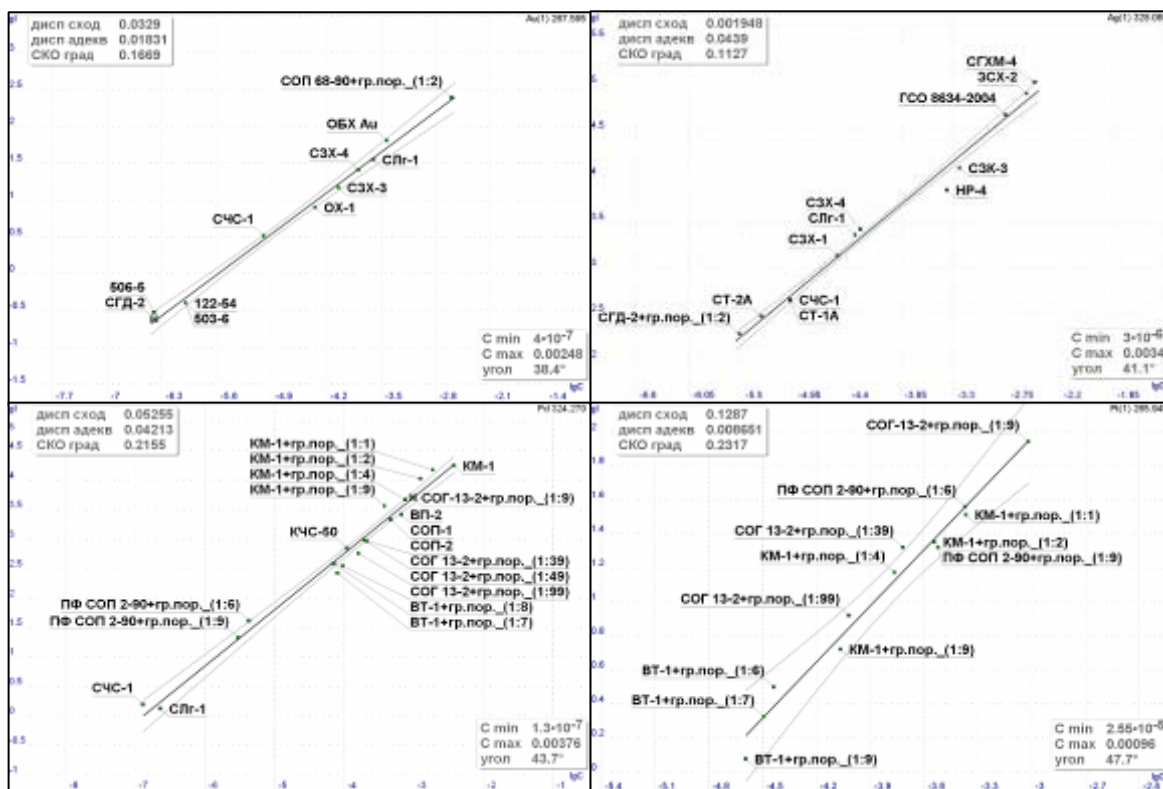


Рис. 4. Градуировочные зависимости для золота, серебра платины, палладия.

### Литература:

- Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14. – № 4. – С 201-213.
- Крестьянинов А.Г. Исследование и разработка сцинтилляционного метода оптического эмиссионного спектрального анализа / Автореферат дисс. канд. физ.-мат. наук. – Иркутск: ИГУ им. А.А. Жданова. – 1968. – 21 с.
- Лужнова М.А., Райхбаум Я.Д. О закономерностях испарения аэрозоль в дуговой плазме // Материалы всесоюзного симпозиума "Применение плазматрона в спектроскопии. – Фрунзе: Изд-во "ИЛИМ". – 1970. – С. 126-135.
- Попялковская Л.К. Методические основы сцинтилляционного определения содержания и гранулометрического состава золота в рудах / Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Иркутск: ИГУ им. А.А. Жданова. – 1987. – 141 с.
- Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии // Иркутск: Институт геохимии СО РАН. – 1994. – 64 с.
- Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. – М.: Наука. – 1980. – 159 с.
- Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14. – № 4. – С. 186-200.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ ICP-MS

Гильмутдинов Р.Р., Гаврилова Ю.А.

*ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», Казань, kaigel@mail.ru*

Определение благородных и редкоземельных металлов, в том числе и золота, в горных породах и составляющих их минералах имеет как фундаментальное значение для петрологических исследований происхождения изверженных, метаморфических и осадочных пород, так и практическое значение. Пониманию процессов породообразования во многих случаях способствует знание о количественном содержании этих элементов. Поэтому разработка эффективных методов их определения в породах различного состава представляет интересную и актуальную исследовательскую задачу для аналитиков. Наиболее трудным является определение малых содержаний.

Самыми распространенными методами определения золота в настоящее время являются методы атомной спектроскопии: атомная абсорбция с пламенной и электротермической атомизацией, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, рентгено-флуоресцентная спектроскопия, нейтронно-активационный анализ.

Пределы обнаружения данных методов составляют от десятых долей до единиц г/т. Но, несмотря на высокую чувствительность, прямое определение золота этими методами не всегда возможно вследствие мешающего влияния матричных компонентов. Поэтому они требуют предварительного отделения матричной основы путем концентрирования или экстракции.

Совершенствование аппаратной базы и появление нового современного метода ICP-MS позволяет снизить пределы обнаружения. Кроме того, широкий динамический диапазон обеспечивает уникальную возможность прямого анализа, без проведения дополнительных операций и является экспрессным методом.

Целью данной работы являлась разработка методики прямого определения золота в различных породах и в продуктах их технологической переработки методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (квадрупольный масс-спектрометр «Elan-9000», производства «Perkin-Elmer»).

Спектральные интерференции, обусловленные влиянием ионов  $^{181}\text{Ta}^{+16}\text{O}^{+}$  и  $^{180}\text{Hf}^{+17}\text{O}^{+}$ , устраняли настройкой прибора и введением математической коррекции интерференций. Матричный эффект устраняли использованием внутреннего стандарта раствора индия.

Для контроля правильности результатов были использованы государственные стандартные образцы состава ультраосновных и основных горных пород и продуктов их переработки. Переведение проб в раствор осуществляли с помощью кислотного разложения. Относительное стандартное отклонение оценивали на основании повторных анализов стандартных образцов ( $n = 5$ ), величины  $S_r$  составляли 0,01-0,03.

Для подтверждения работоспособности методики и правильности получаемых результатов проводили межметодный контроль, как исследуемых образцов, так и стандартных образцов ГСО горных пород, руд и минералов с помощью методов атомно-эмиссионного анализа с атомизацией в электрической дуге и индуктивно-связанной плазме, атомной абсорбции и рентгено-флуоресцентного анализа.

# ГРАНУЛИРОВАННЫЙ КВАРЦ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОГО УРАЛА

Игуменцева М.А.

*ИМИН УрО РАН, Muacc, maria@mineralogy.ru*

Гранулированный кварц основных месторождений Южного Урала является перспективным сырьем для синтеза особо чистого кварцевого стекла, используемого в электронике и волоконной оптике. Детальное изучение жильного кварца, определение условий его образования, оценка его качественных характеристик – приоритетная тема исследований в связи с развитием потребностей предприятий электронной промышленности в особо чистом кварцевом сырье. Методы растровой электронной микроскопии, спектрального анализа, рентгеновского микрозондового анализа и ИК-спектроскопии используемые в работе, позволяют получить информацию о генезисе кварца, процессах его преобразования, определить его структурно-текстурные характеристики, также выявить структурные и неструктурные примеси в кварце и проследить процесс обогащения кварцевых концентратов.

На основе данных растровой электронной спектроскопии был сделан вывод о значительном влиянии процессов метаморфизма на кварцевые жилы. Кварц был подвергнут процессам растворения вследствие прохождения по межзерновым границам минералообразующих растворов. Вследствие воздействия на кварцевые жилы механических деформаций образовались малоугловые и большеугловые деформации, и происходили процессы рекристаллизации среднезернистого кварца до мелкозернистого (Кыштымское месторождение) и мелкозернистого до тонкозернистого (Кузнечихинское месторождение).

Известно [Емлин и др., 1988], что в кварце существуют структурные и неструктурные примеси, которые оказывают существенное влияние на синтезированные кварцевые стекла. Основной структурной примесью в кварце является  $Al_3^+$ , изоморфно замещающий ионы  $Si_4^+$ . Исследование примесного состава кварца производилось методом спектрального анализа. Количественный спектральный анализ производился на спектрометре Carl Zeiss Jena с установленной на нем фотоэлектронной кассетой производства ООО «Морс». В качестве источника тока использовался генератор постоянного тока Prima – ADC. При проведении глубокого обогащения кварцевых концентратов (электро-магнитная сепарация, травление в кислотах) было проанализировано изменение примесного состава кварцевых концентратов.

К неструктурным примесям в кварце относятся минеральные и газовой-жидкие включения. Минеральные примеси были изучены методом рентгеновского микрозондового анализа. Показано, что основные минеральные примеси в кварце - слюды, полевые шпаты, рутил, гранат и определены особенности химического состава минералов.

Исследование газовой-жидких включений в кварце было выполнено с использованием Фурье-спектрометра Nexus-870. Все изученные образцы кварца разных месторождений обладают одним набором водородсодержащих группировок, концентрация которых изменяется в зависимости от структурно-генетического типа кварца. Инфракрасные спектры кварца в «водной» области могут быть разложены на суперпозицию отдельных линий в рамках одной структурной модели. На основании этой модели была выполнена количественная оценка содержания различных водородсодержащих группировок в кварце. Все ИК-спектры в области  $3000-3800\text{ см}^{-1}$  представляют собой широкую диффузную полосу, относящуюся к молекулярной воде. Содержание молекулярной воды

в образцах находится в пределах 17-170 ppm. Al-OH группировки представляют собой узкую полосу с максимумом 3378 см<sup>-1</sup>. Содержание воды в форме Al-OH групп в кварце изменяется незначительно от 0.1 до 0.4 ppm. Полосы 3600 см<sup>-1</sup> и 3750 см<sup>-1</sup> связаны с колебаниями гидроксильных группировок в составе тонкодисперсных минеральных включений, присутствующих в кварце. Их концентрация в кварце разных жил находится в пределах от 2 до 6 ppm.

*Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 23, гранта молодых ученых УрО РАН, гранта РНП 2.1.1/10727 и в соответствии с Государственным контрактом на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд № П-735 от 20.05.2010.*

#### *Литература:*

Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якшин В.И. Жильный кварц Урала в науке и технике. – Свердловск: Сред.-Урал. кн. изд-во. – 1988. – 272 с.

## **ИЗОТОПНО-КИСЛОРОДНАЯ СИСТЕМАТИКА ЖИЛЬНОГО КВАРЦА И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ: ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ФТОРИРОВАНИЯ С ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ**

Иконникова Т.А.

*ИГЕМ РАН, Москва, ikonnikova\_tanya@mail.ru*

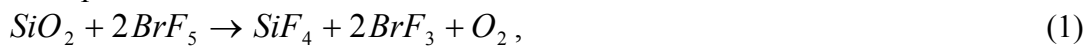
Уникальное месторождение золота Сухой Лог (Байкало-Патомское нагорье, Россия) активно исследуется с применением современных изотопно-геохимических методов, однако данные об изотопном составе кислорода кварца жил, прожилков и вмещающих их пород были получены ранее только с использованием метода объемного фторирования [Distler et al., 2004; Устинов и др., 2007; Кряжев и др., 2009; Иконникова и др., 2009].

В лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН наряду с методом объемного фторирования (ОФ) применяется метод фторирования с лазерным нагревом (ЛФ). Подготовка образцов для определения величин  $\delta^{18}\text{O}$  в кварце и породах проводилась с использованием обоих методов. Навеска образца для ОФ составляет около 10 мг, для ЛФ – 1.5-2 мг, в обоих случаях для фторирования используется реагент  $\text{BrF}_3$ , выделенный кислород очищается криогенным путем, а измерения изотопного состава выделенного из образцов кислорода выполняются на масс-спектрометре DELTA<sup>plus</sup> фирмы ThermoQuest (Finnigan) в режиме двойного напуска. Правильность полученных значений  $\delta^{18}\text{O}$  в обоих случаях контролировалась регулярными измерениями внутренних стандартов ГИН-1 (кварц), Polaris (кварц) и международных стандартов NBS-28 (кварц) и NBS-30 (биотит). Погрешность полученных значений величин  $\delta^{18}\text{O}$  составляла  $\pm 0.1\%$  (кварц) и  $\pm 0.2\%$  (породы) для ЛФ и  $\pm 0.5\%$  для ОФ.

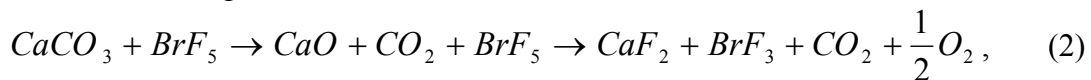
Для стандартных образцов кварца (ГИН-1 и NBS-28) и образцов кварца с месторождения Сухой Лог величины  $\delta^{18}\text{O}$ , определенные с помощью объемного фторирования и фторирования с применением лазерного нагрева, являются близкими в

пределах суммарной погрешности методов. Однако образцы пород, подготовленные методом объемного фторирования, показали широкий диапазон вариаций  $\delta^{18}\text{O}$  и в целом более легкий изотопный состав кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$  от 7.8 до 16.3 ‰), нежели подготовленные методом фторирования с применением лазерного нагрева ( $\delta^{18}\text{O}$  от 13.0 до 17.3 ‰). Причиной этому является присутствие в исследуемых образцах пород значительного количества карбонатного материала. Средние оценки минерального состава изучавшихся пород показывают, что их основными породообразующими минералами являются кварц (30-50%), карбонаты (10-30%), хлорит (10-25%), серицит (10-30%) и полевые шпаты (1-3%) [Буряк, 1982].

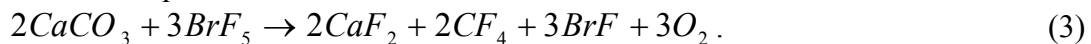
Фторирование силикатных пород, содержащих карбонатный материал, можно формально описать следующими химическими реакциями. Силикатная часть образца разлагается по реакции:



а взаимодействие карбонатной части образца с пентафторидом брома может происходить либо с образованием  $\text{CO}_2$ :



либо без образования  $\text{CO}_2$ :



При подготовке проб методом ОФ реакция протекает при 550-500 °С, причем применение внешнего нагрева не позволяет достичь заданной температуры мгновенно, и весьма вероятно, что происходит отделение  $\text{CO}_2$  по реакции (2). Считается, что молекула  $\text{CO}_2$  не вступает в реакцию с пентафторидом брома, даже при повышенных температурах [Устинов, 1991]. Поскольку углекислота переходит в твердое состояние при температуре жидкого азота, при очистке выделенного из силикат-карбонатной пробы газа часть кислорода образца теряется. Эти потери вносят закономерную ошибку если происходит фракционирование между отделившейся  $\text{CO}_2$  и оставшимся образцом. Например, при температуре 550-500 °С коэффициент фракционирования в системе  $\text{CO}_2$ -кальцит составляет 7.5-8 ‰ [Bottinga, 1968]. Следовательно, оставшийся кислород карбонатной части образца будет иметь более легкий изотопный состав кислорода. Чем медленнее протекает реакция, и чем ниже температура этой реакции, тем вероятнее равновесное фракционирование при выделении  $\text{CO}_2$  из карбоната и тем сильнее происходит «искажение» изотопного состава образца, причем этот сдвиг должен быть направлен в сторону занижения величины  $\delta^{18}\text{O}$ , если изотопный состав кислорода карбонатной части образца является более тяжелым, чем силикатной части. В обратном случае можно ожидать завышение величин  $\delta^{18}\text{O}$  при потере части кислорода образца в виде углекислоты.

Если применяется метод ЛФ, вероятность реализации изотопно-кислородного обмена между  $\text{CO}_2$  и оставшимся карбонатным материалом по реакции (2) минимальна в силу высокой температуры (около 1000 °С) и быстрого нагрева образца, но все-таки возможна. Хотя более вероятно, что при температуре, обеспечиваемой лазерным нагревом, протекает реакция (3) – с полным разложением карбоната.

Для ответа на вопрос – какая именно из реакций реализуется при фторировании методом ЛФ, нами была проведена проверка с использованием искусственных смесей кварца с кальцитом. В качестве кварца использовался внутренний стандарт POLARIS (кварц с месторождения Желанное, Полярный Урал,  $\delta^{18}\text{O} = 12.9$  ‰), в качестве кальцита международный стандарт NBS-18 (кальцит из карбоната,  $\delta^{18}\text{O} = 7$  ‰).



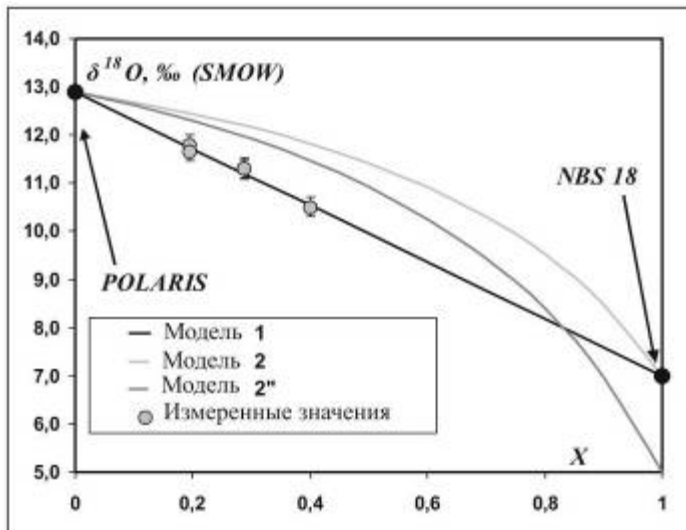


Рис. 1. Сопоставление измеренных с применением лазерного нагрева величин  $\delta^{18}\text{O}$  с модельными расчетами.

соответствии с оценками [Zheng, 1999] для системы  $\text{CO}_2$ -карбонат).

Измеренные с применением лазерного нагрева величины  $\delta^{18}\text{O}$  искусственных карбонат-силикатных смесей показывают полное соответствие расчетам по первой модели с полным разложением образца. Таким образом, метод фторирования с применением лазерного нагрева при изучении карбонат-силикатных пород обеспечивает полное выделение кислорода из образца, что позволяет избежать искусственного сдвига в изотопном составе кислорода в отличие от метода объемного фторирования [Иконникова, 2010].

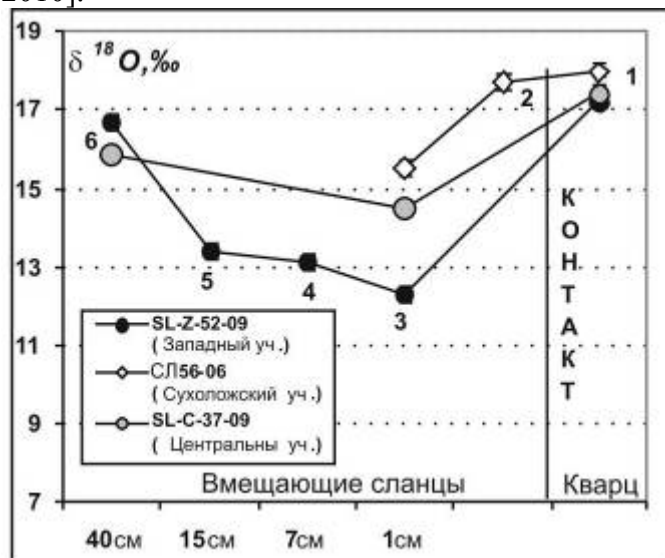


Рис. 2. Результаты изотопного анализа кислорода для трех образцов с месторождения Сухой Лог. 1–6 – области отбора проб.

образцов оно различно. С одной стороны, эти вариации можно объяснить разной степенью их метасоматического преобразования.

Ожидаемый изотопный состав кислорода смеси может быть рассчитан исходя из двух разных моделей (рис. 1). Первая предполагает полное разложение как силикатной, так и карбонатной части смеси без образования  $\text{CO}_2$  (реакция (3)). Вторая предполагает, что при фторировании происходит образование  $\text{CO}_2$  по реакции (2), при котором отделение  $\text{CO}_2$  может происходить без изотопного фракционирования в силу высоких температур, либо с неким изотопным сдвигом (в расчете величина этого сдвига принята равной 3 ‰ в

Благодаря тому, что при выделении кислорода методом фторирования с применением лазерного нагрева навеска образца составляет 1.5-2 мг, а точность метода при этом остается высокой (0.1-0.2 ‰), было проведено изучение поведения величин  $\delta^{18}\text{O}$  в зоне контакта сланцы-жила на трех образцах с разных участков месторождения Сухой Лог: SL-Z-52-09 (Западный участок), SL-C-37-09 (Центральный участок) и SL56-06 (Сухоложский участок) (рисунок 2).

В зоне 3 (около 1 см до видимого контакта) наблюдается облегчение изотопного состава кислорода вмещающих сланцев, но для трех

На рисунке 3 показано, что степень метасоматического преобразования вмещающих сланцев обратно пропорциональна изотопному составу кислорода этих пород. Наиболее измененные вмещающие сланцы контактируют с кварц-карбонатными жилами, которые локализованы на Западном участке, а наименее измененные породы отобраны за пределами месторождения Сухой Лог. Вмещающие сланцы Центрального участка, контактирующие с кварц-карбонатными жилами, занимают промежуточное положение.

С другой стороны, исследованные образцы представляют различные типы рудной минерализации: SL56-06 – прожилково-вкрапленный золотосульфидный тип, а SL-Z-52-09 и SL-C-37-09 – жильный золото-кварцевый малосульфидный тип (рис. 2).

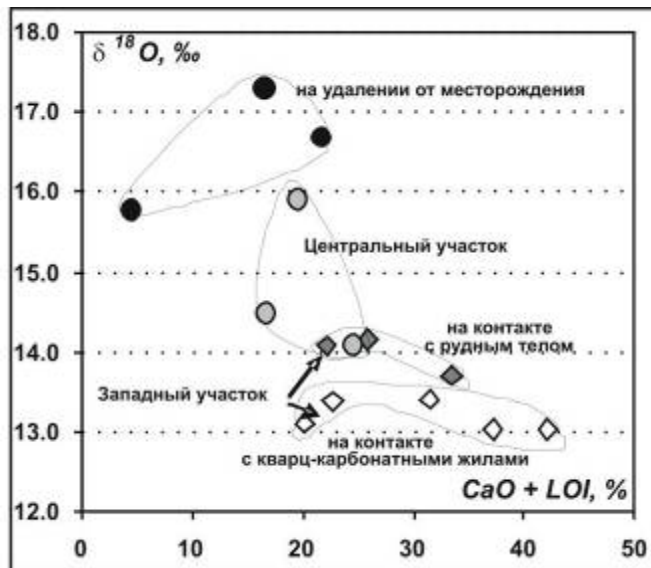


Рис. 3. Вариации величины  $\delta^{18}\text{O}$  (‰) вмещающих сланцев в зависимости от степени метасоматического преобразования и от местоположения.

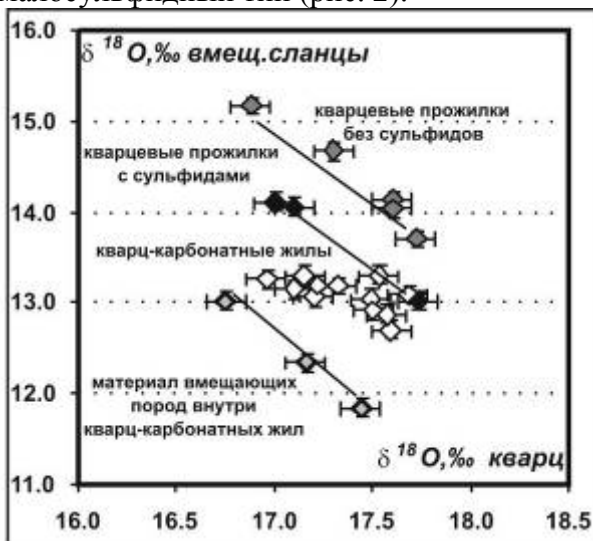


Рис. 4. Соотношение величин  $\delta^{18}\text{O}$  кварца и вмещающих сланцев в околоконтактной зоне (менее 1 см от видимого контакта).

Диаграмма построена для Западного участка месторождения.

Взаимосвязанное поведение изотопно-кислородной системы кварца жил и прожилков и околожильных измененных пород указывает на то, что изотопный состав флюида, равновесного с жильными минералами, мог контролироваться взаимодействием с вмещающими терригенными породами [Иконникова, 2010].

#### Литература:

- Буряк В.А. Метаморфизм и рудообразование. – М.: Недра. – 1982. – 256 с.  
Иконникова Т.А., Дубинина Е.О., Сароян М.Р., Чугаев А.В. Изотопный состав кислорода жильного

кварца и вмещающих пород месторождения Сухой Лог (Россия) // Геол. руд. мест. – 2009. – Т. 51. – № 6. – С. 560-567.

Иконникова Т.А. Поведение стабильных изотопов (O, C, S) в гидротермально-метасоматическом рудообразовании на месторождении Сухой Лог: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.09/ – М., 2010. – 24 с.

Кряжев С.Г., Устинов В.И., Гриненко В.А. Особенности флюидного режима формирования золоторудного месторождения Сухой Лог по изотопно-геохимическим данным // Геохимия. – 2009. – № 10. – С. 1108-1118.

Устинов В.И. Принципы и методы изучения изотопной неравновестности минеральных ассоциаций: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 04.00.02 // М. – 1991. – 50 с.

Bottinga Y. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water // Phys. Chem. – 1968. – V. 72. – P. 800-808.

Distler V., Yudovskaya M., Mitrofanov G. et al. Geology, composition, and genesis of the Sukhoi Log noble metals deposit, Russia // Ore Geol. Reviews. – 2004. – V. 24. – P. 7-44.

Zheng Y.-F. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals // Geochemical Journal. – 1999. – V. 33. – P. 109-126.

## **РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОБ НА РЕНИЙ И ГЕРМАНИЙ НА СПЕКТРОМЕТРЕ РЛП-21Т**

Ильяшенко Н.В., Диханов Е.Н, Ефименко С.А., Тэн В.И.

*ТОО «Корпорация Казахмыс», г. Жезказган, Казахстан,  
glavgeof@kazakhmys.kz*

В ТОО «Корпорация Казахмыс» весьма актуальной является задача экспресс-анализа геологоразведочных (в том числе и геохимических) проб на сопутствующие элементы, которые могут представлять промышленный интерес. К числу таких элементов однозначно относятся рений и германий.

В последние годы на предприятиях цветной металлургии Казахстана все шире применяется рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА). Не является исключением и филиал ТОО «Корпорация Казахмыс» - ПО «Жезказганцветмет», в геофизической службе которого есть экспресс-лаборатория, оснащенная семью энергодисперсионными рентгенофлуоресцентными спектрометрами (EDXRF) РЛП-21 и РЛП-21Т.

Прямой (без предварительного химического разложения проб и концентрирования элементов твердым органическим экстрагентом ТВЭКС) РФА низких концентраций рения и германия на фоне на 2-3 порядка более высоких концентраций мешающих элементов - это чрезвычайно сложная комплексная (научная, методическая, аппаратурная, математическая) аналитическая задача.

Для исследований, цель которых состояла в определении возможности определения содержаний рения и германия в полиметаллических рудах, нами востребован лабораторный EDXRF спектрометр со специальными возможностями, а именно: последняя (четвертая) модификация спектрометра РЛП-21Т (ТОО «Физик», Алма-Ата, Казахстан) с рентгеновской трубкой мощностью 50 Вт и дрейфовым полупроводниковым детектором (SDD) площадью 25мм<sup>2</sup> (рис. 1А). Детектор обеспечивает разрешением 150 эВ по линии 5,9 кэВ при нагрузке 100 кГц. Мишень их теллура. Время формирования импульса 1,6 мкс. Сигнал полностью оцифровывается.

РЛП-21Т обеспечивает РСА проб руд на 34 элемента: Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Mo, Fe,

Se, As, Ba, W, Bi, Ti, Cr, Mn, V, Ni, Al, Si, S, P, Ca, Ga, Br, Sr, Zr, Rb, Y, Nb, Pd, Ar (в составе воздуха), Sc, U, Th в одном режиме без применения вакуумного насоса и инертного газа для РФА на легкие элементы. Такую возможность обеспечивает специальная конструкция зондового устройства датчика (рис. 1Б).



Рис. 1. Спектрометр РЛП-21Т 4-го поколения: общий вид (А), датчик (Б)

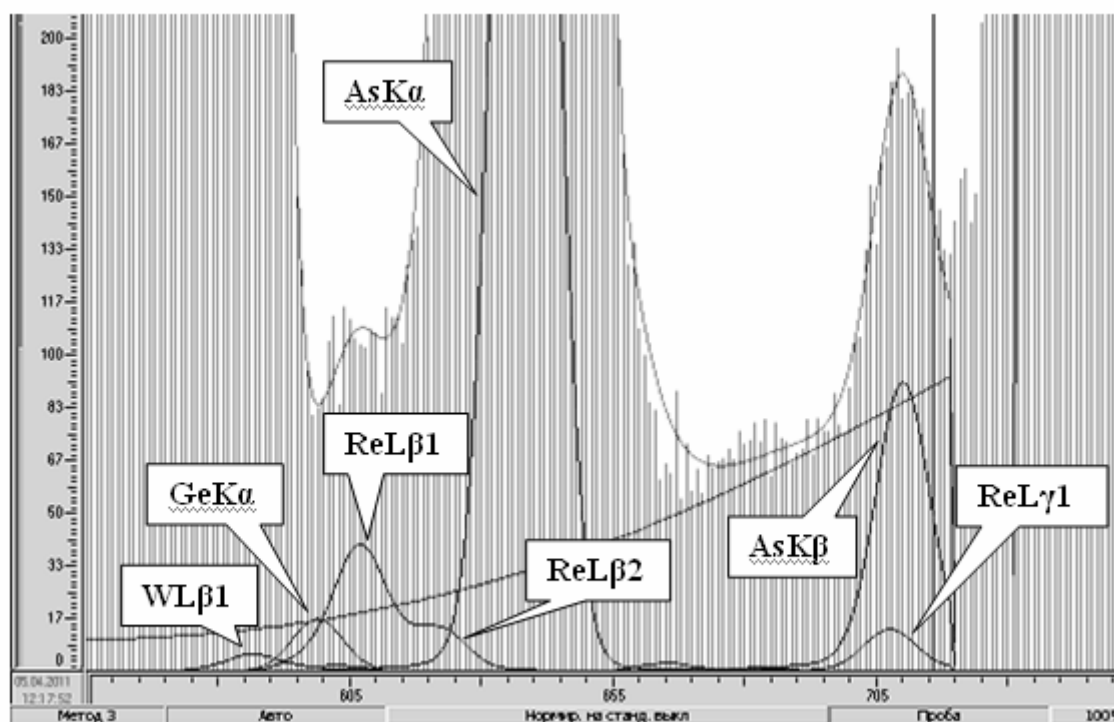


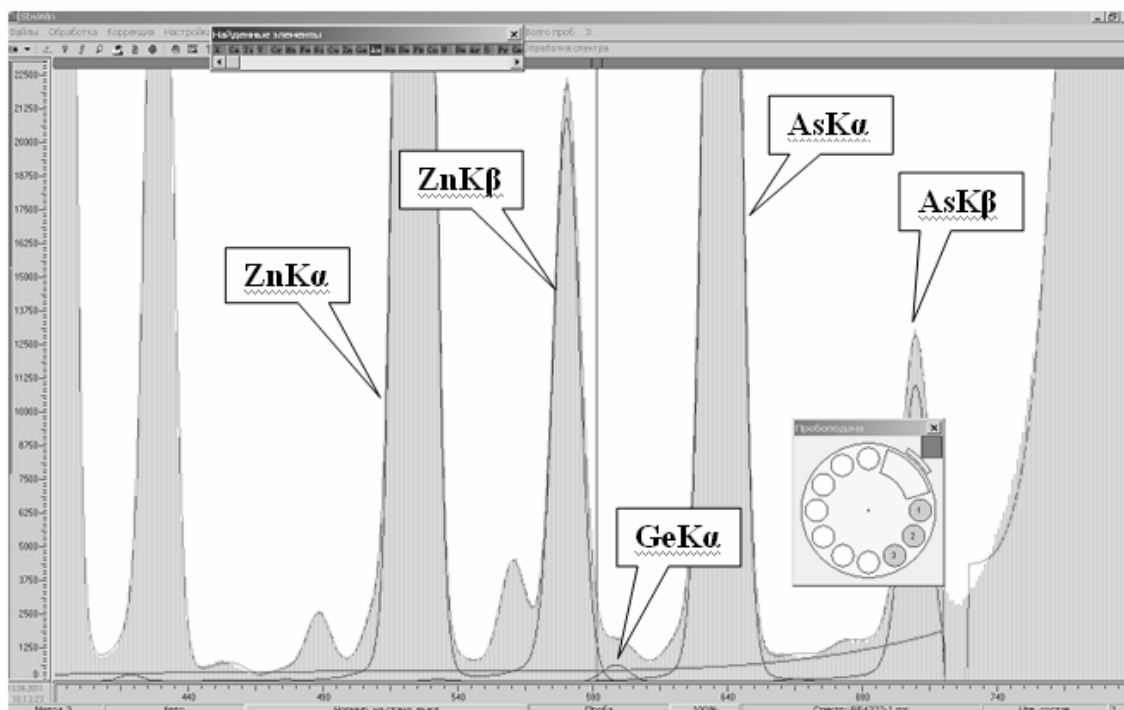
Рис. 2. РЛП-21Т. Аппаратурный спектр GSO-2891

Для РФА на рений и германий конструкция спектрометра РЛП-21Т была дополнена режимом проведения измерений «РФА на рений». Данная опция позволяет определять 19 элементов: Re, Ge, Cu, Zn, Pb, K, Ca, Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, As, Se, Ba (оценка), S (оценка), W.

Для оптимизации условий возбуждения линий  $ReL\beta_1$  и  $GeKa$  и повышения чувствительности РФА на эти элементы были применены следующие нововведения:

1. Применена мощная рентгеновская трубка (50Вт)

2. Применена дополнительная промежуточная мишень из рубидия.
3. Введен режим поддержания на постоянном и высоком (90000имп/с) уровне загрузки спектрометрического тракта спектрометра РЛП-21Т.



**Рис. 3.** Спектр ГСО-4322-ДВГ (Zn = 0,20 %; As = 0,06 %; Ge = 7,0 ppm)

Предварительное изучение вопроса показало, что на линию ReLa1 (8,651 кэВ) накладывается линия ZnKa1 (8,637 кэВ); на линию ReLβ1 (10,008 кэВ) накладываются линии WLβ2 (9,961кэВ), HgLa1 (9,989 кэВ), PbLs (9,667 кэВ) и GeKa (9,886 кэВ); на линию ReLγ1 (11,683 кэВ) накладываются линии AsKβ1 (11,724 кэВ), SeKa1 (11,376 кэВ), HgLβ1 (11,821 кэВ) и HgLβ4 (11,651 кэВ). Так как концентрации цинка и мышьяка в рудах месторождения Жезказган на 2-3 порядка превышают концентрации рения, то было принято решение выполнять РФА на рений по линии ReLβ1.

Программное обеспечение спектрометра РЛП-21Т располагает математическим инструментом, описывающим с точность до 97-98 % спектр всех 19 линий, из которых состоит L-серия мешающего (например, свинец) элемента и всех 5 линий, из которых состоит K-серия мешающего (например, молибден) элемента. Аналогично происходит со всеми остальными элементами, вклад которых надо учесть. В результате, в энергетических интервалах, в которых измеряются интенсивности аналитических линий рения и германия, фиксируются только «чистые» линии этих элементов (рис. 2 и 3).

Результаты РФА государственных стандартных образцов (ГСО) руд с различных месторождений Казахстана даны в таблицах 1 и 2.

О точности РФА на спектрометре РЛП-21Т на другие элементы можно судить по результатам анализа ГСО-4322-ДВГ: медь – 0,0045% (ГСО - 0,0040 %), свинец – 0,014% (0,010 %), марганец – 0,059 % (0,062 %), никель – 0,0007% (0,0007 %), мышьяк – 0,055% (0,060 %), хром – 0,0042 % (0,0047 %), титан – 0,0054% (0,0070 %), молибден – 0,027% (0,026 %), рубидий – 0,16 % (0,15 %), уран – 16,2 ppm (17,0 ppm), торий – 38,4 ppm (38,0 ppm).

**Таблица 1.** Результаты испытаний методики РРА на рений (t = 500 с, циклов - 50)

ГСО	Тип руды (Месторождение)	Содержание Re, ppm		Категория анализа по ОСТ 41-08-205-04 [3]
		ГСО	РРА	
2887	Медистый песчаник (Жезказган)	0,61	0,73	4
2888	Медистый песчаник (Жезказган)	1,65	1,84	3
2889	Полиметаллическая (Жезказган)	4,70	5,02	3
2891	Концентрат медный (Жезказган)	28,2	29,03	3

**Таблица 2.** Результаты испытаний методики РРА на германий (t = 500 с, циклов - 50)

ГСО	Тип руды	Содержание Ge, ppm		Категория анализа по ОСТ 41-08-205-04
		ГСО	РФА	
1712	Руда вольфрамовая	3,9	3,81	3
1713	Руда вольфрамовая	2,9	3,05	3
1715	Руда вольфрамовая	3,1	3,00	3
5404	Руда окисл. марганцевая	3,4	3,51	3
5405	Руда гематитовая	5,1	4,90	3
5406	Руда окисл. марганцевая	4,9	4,84	3
5407	Руда железо-марганцевая	21,9	22,2	3
5408	Руда окисл. марганцевая	5,6	5,74	3
6588	Руда полиметаллическая	4,4	4,52	3
4322	Дальневост. магм. породы	7,0	6,82	3

Спектрометр РЛП-21Т также обеспечивает высокую (в пределах допусков 3 категории) точность РФА на лёгкие элементы (таблица 3).

**Таблица 3.** Результаты испытаний методики РФА на Al, S, Si (t = 150 с)

ГСО	Тип руды (Месторождение)	Кол. изм. шт.	Содержания элементов, %					
			Al		Si		S	
			ГСО	РРА	ГСО	РРА	ГСО	РРА
2887	Медистый песчаник (Жезказган)	49	6,30	6,16	31,68	31,47	0,22	0,24
2888	Медистый песчаник (Жезказган)	45	6,08	6,15	30,91	31,21	0,60	0,61
2889	Полиметаллическая (Жезказган)	46	5,80	5,92	28,83	29,15	1,81	1,77
2891	Концентрат медный (Жезказган)	47	1,88	1,73	10,16	10,22	15,98	16,11
3594	Колчед.-барит-полимет. (Майкаин - В)	47	0,24	0,28	0,46	0,39	41,10	40,94
3595	Колчед.-барит-полимет. (Майкаин - В)	47	0,27	0,24	1,08	0,98	46,80	47,09
3031	Скарновая Cu – Mo (Саяк – 3)	48	2,61	2,57	15,69	15,74	2,78	2,88

**Выводы:**

1. В результате совокупности научных, методических, математических и

аппаратурных исследований разработана методика прямого определения содержания рения, германия, полиметаллов и легких элементов, реализованная на самом современном лабораторном EDXRF спектрометре РЛП-21Т.

2. С появлением в арсенале экспресс-лаборатории геофизической службы ПО «Жезказганцветмет»:

- методики РФА на германий реальной стала возможность проведения масштабных исследований по уточнению валовых содержаний германия в рудах месторождений ТОО «Корпорация Казахмыс», углях и отвалах Угольного департамента «Борлы», а также в золоотвалах районных котельных и ТЭЦ;

- методики РФА на рений реальной стала возможность проведения масштабных исследований по уточнению валовых содержаний этих элементов в рудах месторождений ТОО «Корпорация Казахмыс», в продуктах технологической переработки руд и в геохимических пробах;

- методики РФА на алюминий, серу и кремний стала реальной возможность снабжения информацией о валовых концентрациях этих элементов металлургов.

3. Поставленная задача решена в рамках республиканской программы по импортозамещению.

## **МИКРОНЕОДНОРОДНОЕ СТРОЕНИЕ ОКЕАНИЧЕСКИХ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ: ДАННЫЕ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, ИК ФУРЬЕ И КР МИКРОСПЕКТРОМЕТРИИ**

Лебедева С.М.<sup>1</sup>, Еремяшев В.Е.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, lebedeva@mineralogy.ru*

<sup>2</sup> *Южно-Уральский Государственный Университет, г. Миасс*

Работа посвящена детальному исследованию состава и структуры природных базальтовых стекол. В работе использовался комплекс современных физических методов исследования вещества и программные средства обработки полученных данных. Все аналитические исследования выполнены в ЦКП по исследованию минерального вещества в институте минералогии УрО РАН. Составы магматических стекол и сосуществующих включений были определены на растровом электронном микроскопе РЭММА-202М. Исследование особенностей структуры океанических базальтов было проведено методом инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием на ИК спектрометре NEXUS-870 с микроскопом Continuum. Спектры КР регистрировались на спектрометре iNR 320 Labram с микроскопом Olimpus VX41. Проводились процедуры вычитания фона и сглаживания. Рамановские спектры снимались в диапазоне 100-2000 см<sup>-1</sup>.

В работе были изучены образцы океанических базальтов Срединно-Атлантического хребта (САХ), Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) и из района тройного сочленения Буве. Образцы предоставлены д.г.-м.н. В.А. Симоновым (ОИГГМ СО РАН, г. Новосибирск) и Б.Н. Батуевым (Полярная морская геологоразведочная экспедиция, г. Санкт-Петербург).

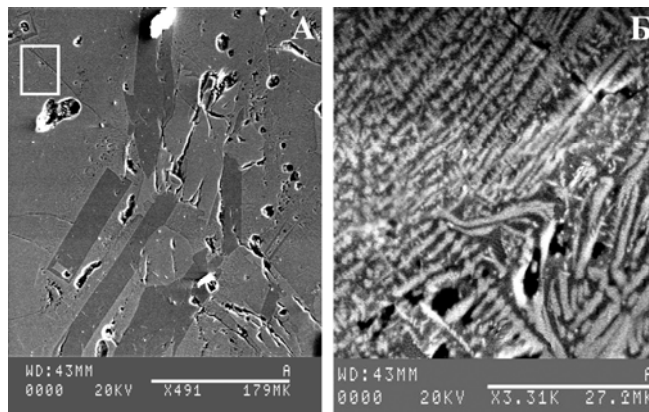
Базальтовые стекла представляют собой существенно неоднородные объекты, в

которых в стеклообразной матрице находятся включения разных кристаллических фаз, в том числе и размеров, слишком малых для того, чтобы изучить их с помощью оптической микроскопии. Для более детального исследования таких включений, структуры стеклообразной матрицы, а также определения химического состава образцы базальтов были изучены методом растровой электронной микроскопии.

Неоднородное строение является принципиальной особенностью базальтовых стекол. Существуют неоднородности разного масштаба – крупные фенокристаллы, далее идут кристаллиты, размер которых на порядок меньше и затем субмикронные области неоднородностей в самом стекле. Таким образом, в стекле существуют различные иерархические уровни неоднородности, и основное внимание в работе уделено изучению неоднородностей самого маленького масштаба.

При исследовании океанических базальтов с применением растрового электронного микроскопа установлено, что оптически однородное базальтовое стекло имеет сложное неоднородное строение. Выделяется гомогенное неизмененное и гетерогенное измененное стекло. Большую часть изученных образцов составляют гетерогенные стекла. На рис. 1 показана фотография участка шлифа океанического базальта S18-16/37. В бурой стеклообразной матрице присутствуют фенокристаллы плагиоклаза, пироксена и оливина. Участок стекла в прямоугольной рамке был исследован методом электронной микроскопии (рис. 1Б) и хорошо видно, что при большом увеличении стеклообразная матрица является неоднородной.

Из рис. 1 видно, что в гетерогенной матрице стекла наблюдаются светлые и темные зоны. Данные анализов показывают, что в светлых участках стекловатой



**Рис. 1.** Оптическое (а) и электронно-микроскопическое (б) изображения образца S18–16/37. *Оптически однородное базальтовое стекло (участок, выделенный прямоугольной рамкой) под электронным микроскопом проявляет микронеоднородную структуру.*

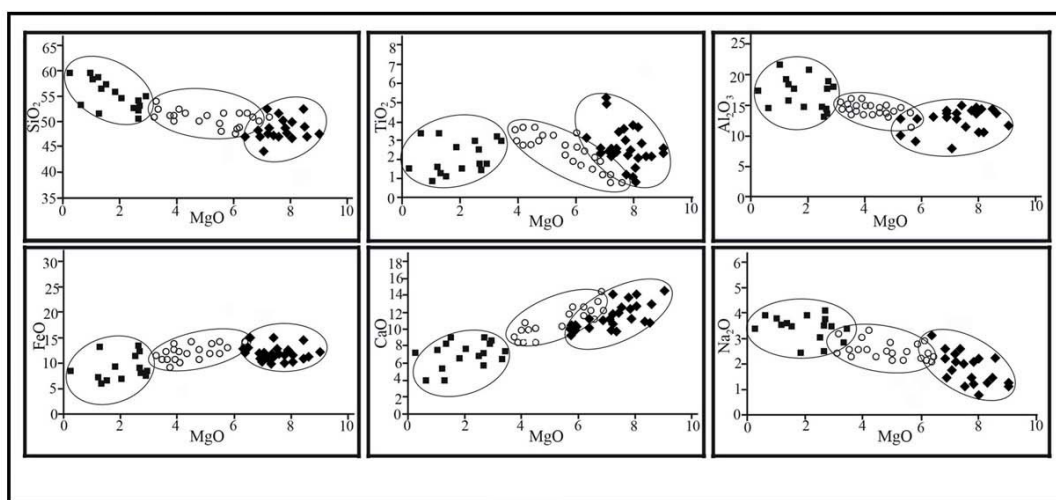
матрицы по сравнению с темными наблюдается значительное увеличение содержания Mg, Ca и Fe при уменьшении концентраций Si, Al и Na. На основании анализа состава светлых и темных участков матрицы измененного стекла, были построены диаграммы полей распределения породообразующих окислов (мас. %) по отношению к SiO<sub>2</sub> и MgO для светлых и темных участков стекла. На рис. 2 отчетливо прослеживаются две области распределения породообразующих окислов в светлых и темных участках стеклообразной матрицы в изученных образцах океанических базальтов. Состав исходного неизмененного стекла является промежуточным между составом светлых и темных участков стекла. Можно предположить, что светлые и темные участки стекла это результат дифференциации базальтовых расплавов до начала массовой кристаллизации минералов.

Методом ИК Фурье микроспектрометрии отражения были изучены участки



гомогенных и микрогетерогенных стекол. Спектры гомогенных неизменных стекол характеризуются широкой полосой в области  $1000\text{ см}^{-1}$ , характерной для стекол базальтового состава, в которых отсутствуют какие-либо кристаллические фазы (рис. 3, спектры а-в). Следует отметить, что эти спектры в целом подобны ИК спектрам пропускания базальтовых стекол, полученных на порошкообразных пробах (максимумам в спектрах отражения соответствуют минимумы в спектрах пропускания).

Исследования участков микрогетерогенного стекла методом ИК спектроскопии отражения показали, что их спектры отличаются от ИК спектров гомогенного неизмененного стекла: на фоне широкой полосы наблюдается полоса  $1080\text{ см}^{-1}$  и плечо  $900\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, спектры г-е). Данные инфракрасные спектры представляют собой суперпозицию спектров неизмененного стекла базальтового состава и спектров кристаллических фаз низкой степени структурного совершенства.



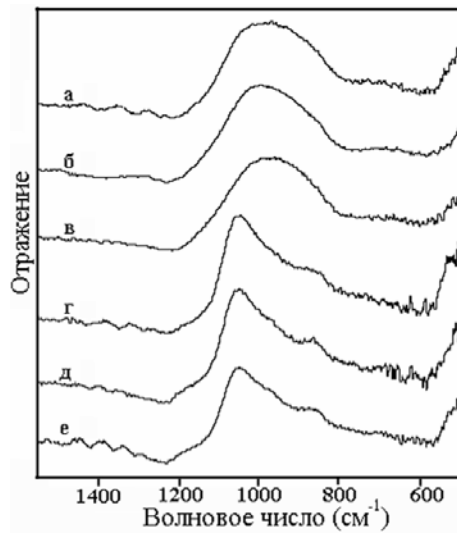
**Рис. 2.** Поля распределения порообразующих окислов (вес. %) по отношению к MgO для базальтовых стекол района тройного сочленения Буве  
 – микрогетерогенное стекло (светлые участки); – микрогетерогенное стекло (темные участки); – гомогенное неизмененное стекло.

Методом ИК Фурье микроспектрометрии отражения выделены два типа вариолей, которые могут существовать либо отдельно в стекловатой матрице, либо срастаться вместе, в предельном случае образуя вариолитовую матрицу базальта. Спектры вариолей первого типа представляют собой суперпозицию спектров чистого стекла и кристаллитов пироксена, для которых характерны полосы  $1050$ ,  $900$  и  $550\text{ см}^{-1}$ . Вариоли второго типа, найденные в базальтах, характеризуются полосами  $1150$ ,  $1000$ ,  $870$  и  $600\text{ см}^{-1}$ , которые связаны с присутствием кристаллитов плагиоклаза.

Инфракрасные спектры микрогетерогенного стекла в океанических базальтах соответствуют ИК спектрам «пироксеновых» и значительно реже «плагиоклазовых» вариолей, что согласуется с результатами электронной микроскопии о смещении составов различных зон микрогетерогенного стекла в сторону пироксена или плагиоклаза.

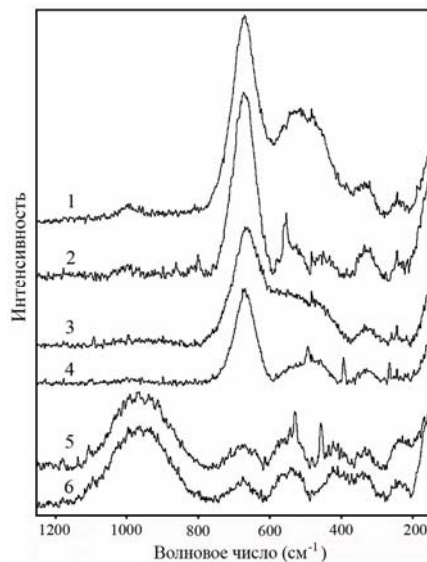
Все спектры КР нераскристаллизованных зон в исследованных природных стеклах базальтового состава имеют сходный вид и, как спектры модельных алюмосиликатных стекол, характеризуются присутствием двух групп полос: в низкочастотной ( $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ ) и в высокочастотной ( $700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ ) областях спектра (рис. 4, спектры 5, 6). В низкочастотной части спектра наблюдаются две полосы сложной формы: с максимумом около  $400\text{--}410\text{ см}^{-1}$  и около  $530\text{--}540\text{ см}^{-1}$ . Эта группа полос связана с делокализованными валентными и частично деформационными колебаниями связей Si-O-Si(Al, Fe). В

высокочастотной части спектра доминирует полоса с максимумом около  $980\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям связи Si-O-Si(Al) в составе высокополимеризованных алюмосиликатных структурных единиц.



**Рис. 3.** ИК спектры отражения участков образца базальтового стекла. А-в – ИК спектры неизмененного стекла; г-е – ИК спектр раскристаллизованного стекла.

В области  $700\text{-}800\text{ см}^{-1}$  спектров всех изученных стекол присутствует слабовыраженная полоса с максимумом около  $750\text{-}800\text{ см}^{-1}$ , связанная с деформационными колебаниями межтетраэдрических связей в микрообластях с каркасной структурой.



**Рис. 4.** Спектры КР базальтовых стекол  
1 – S18-16/37; 2 – S18-16/40; 3, 4 – S18-37/2; 5, 6 – S18-48/6.

Для КР спектров основной массы базальтовых стекол (рис. 4, спектры 1-4) характерно практически полное отсутствие полосы в области около  $1000\text{ см}^{-1}$  и наличие интенсивной полосы в области  $670\text{ см}^{-1}$ , характерной для кристаллической фазы пироксена. Таким образом, можно сказать, что основная масса базальтовых стекол может представлять собой стекло с кристаллитами пироксена и, с другой стороны, может быть

представлена неупорядоченным пироксеном. Эта фаза образовалась в переохлажденном базальтовом расплаве из субмикронных областей неоднородности в стекле путем их упорядочения.

С помощью рамановской и инфракрасной фурье микроспектрометрии установлено, что анионная структура алюмосиликатного стекла, составляющего основную часть природных стекол с низким содержанием  $\text{SiO}_2$ , в отличие от стекол с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$ , более деполимеризованна и характеризуется более значительным присутствием структурных единиц с немостиковыми атомами кислорода. Изменений анионной структуры, связанных с взаимодействием с морской водой при подводном излиянии не обнаружено. Спектры отражения в ик области и спектры кр природных стекол с низким содержанием  $\text{SiO}_2$  отражают особенности их структуры, которые обусловлены только особенностями химического состава.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 2.1.1/10727 аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» и в соответствии с Государственным контрактом на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд № П-735 от 20.05.2010*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К БЛАГОРОДНЫМ МЕТАЛЛАМ**

Мишагина Е.Е., Зайцева А.С., Буинова С.В.

*ИГУ, Иркутск, katya-chem@mail.ru*

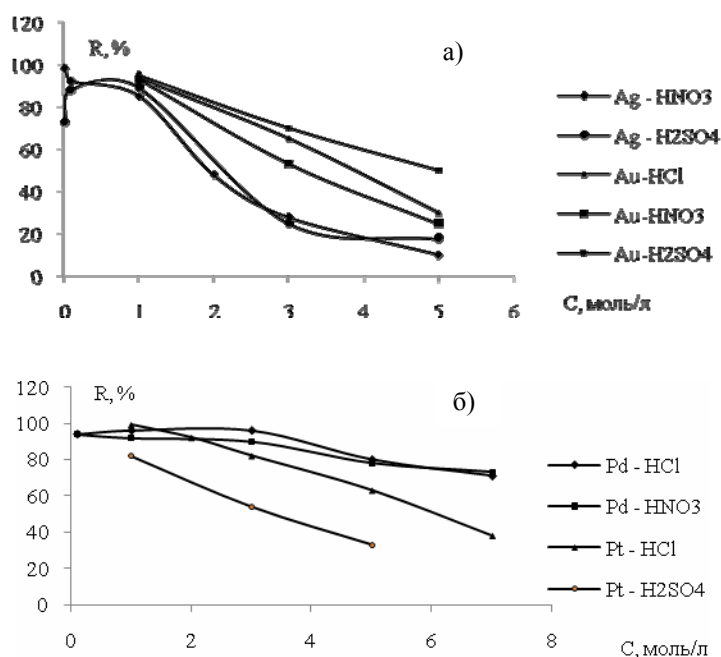
Благородные металлы незаменимы во многих областях промышленности, технологии и медицины, что обуславливает необходимость разработки методов их определения в различных объектах. Однако, несмотря на высокую чувствительность современных методов, прямое определение благородных металлов затруднено вследствие малых содержаний, сложного состава матриц природных объектов и мешающего влияния макрокомпонентов на аналитический сигнал. Поэтому для повышения надежности и правильности результатов анализа природных объектов на практике используют различные методы отделения элементов от матричного фона. Эффективным способом выделения и концентрирования при анализе объектов сложного состава является сорбция комплексообразующими сорбентами, которые за счет наличия донорных атомов обладают высокой селективностью по отношению к благородным металлам. Наряду с известными сорбентами, содержащими группы пиразола, имидазола, пиридина [Мясоедова, 1984], хорошо зарекомендовали себя сорбенты на основе триазола [Ермакова, 2009; Шаулина, 2010].

Целью данной работы было исследование способности сополимера винилтриазола (ВТ) с акрилонитрилом (АН) и метилен-бис-акриламидом (МБАА) извлекать благородные металлы.

Изучение сорбционных характеристик проводили в статических условиях при комнатной температуре по отношению к хлоридным комплексам золота, платины и

палладия ( $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ), а также к катионной форме серебра ( $\text{Ag}^+$ ).

Установлено, что в интервале от 0,1 до 3 М извлечение палладия практически не зависит от концентрации кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), при дальнейшем увеличении кислотности до 7М незначительно снижается (рис.1, а). Характер зависимости свидетельствует о большем вкладе в процесс извлечения донорно-акцепторного взаимодействия. Для ацидо-комплексов золота и платины (рис. 1, б) отмечается значительное снижение сорбции в указанном интервале кислотности, что связано с конкурирующим влиянием аниона кислоты при доминировании ионного обмена (1 стадия) с последующим донорно-акцепторным взаимодействием (2 стадия). Уменьшение сорбции серебра с увеличением кислотности раствора обусловлено конкурирующим влиянием протона в донорно-акцепторном взаимодействии и, возможно, прочностью образующегося комплексного соединения. Образование связи подтверждено данными ИК- и КР- спектроскопии, соотношение компонентов в координационном узле – результатами элементного анализа сорбента, насыщенного металлом.



**Рис.1.** Зависимость степени извлечения металлов от природы и концентрации кислот

Изучение кинетики сорбции ионов металлов показало, что для достижения равновесия системам необходимо от 20 до 40 мин при периоде полусорбции от 6 до 10 мин. Наибольшая скорость сорбции отмечается для ионов золота и платины. Расчет кинетических параметров и анализ данных метода прерывания сорбции позволили сделать вывод, что для сорбции золота характерен гелевый (внутренний) тип диффузии; процесс концентрирования палладия, напротив, лимитируется пленочной (внешней) диффузией. Для остальных металлов, вероятно, реализуется смешанно-диффузионный механизм.

Эффективность сорбента оценивали значениями сорбционной емкости и коэффициентов распределения. Для расчета этих величин строили кривые равновесного распределения металлов между раствором и твердой фазой при увеличении концентрации металла в 1 М растворах кислот. Как видно из табл. 1, сорбент характеризуется высокими значениями сорбционных емкостей, которые сравнимы с литературными данными для известных азотсодержащих сорбентов.

Высокие значения коэффициентов распределения  $n(10^4-10^5)$  и характер изотерм свидетельствуют об эффективности использования сополимера ВТ-АН-МБАА для

извлечения низких количеств ме-таллов и концентрирования их из разбавленных растворов.

**Таблица 1.** Значения сорбционных емкостей и коэффициентов распределения

E, мг/г, D, см <sup>3</sup> /г				
среда	Au	Ag	Pt	Pd
HCl	250 3,4 · 10 <sup>4</sup>	–	390 1,2 · 10 <sup>5</sup>	335 2 · 10 <sup>5</sup>
HNO <sub>3</sub>	650 3,3 · 10 <sup>4</sup>	660 2 · 10 <sup>5</sup>	175 2,4 · 10 <sup>3</sup>	350 7,5 · 10 <sup>4</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400 2,5 · 10 <sup>4</sup>	700 2,6 · 10 <sup>5</sup>	320 1,1 · 10 <sup>4</sup>	285 2 · 10 <sup>5</sup>

Извлечение характеризуется высокой избирательностью: из 1 М растворов соляной кислоты сополимер не извлекает ионы железа, цинка и кобальта, но сорбирует ионы меди. Это связано с тем, что медь способна извлекаться в виде ацидокомплекса и координироваться с активными атомами азота в структуре сорбента.

Установлено, что низкие концентрации золота и палладия количественно элюируются 3 %-ным солянокислым раствором тиомочевинны. Тиомочевинные элюаты могут быть использованы для атомно-абсорбционного определения элементов. Изучение влияние временного фактора (15-60 мин) на десорбцию показало, что комплексы элюируются в течение 15 мин. Регенерированный сополимер практически не теряет своей сорбционной активности, поэтому возможно его использование в нескольких циклах.

#### *Литература:*

Ермакова Т.Г., Шаулина Л.П., Кузнецова Н.П., Мячина Г.Ф. Извлечение серебра комплексообразующими сорбентами на основе 1-винил-1,2,4-триазола // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82. – вып. 10. – С. 1750-1754.

Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. – М.: Наука. – 1984. – 174 с.

Шаулина Л.П., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Волкова Л.И., Мячина Г.Ф. Сорбционное извлечение благородных металлов сополимером винилтриазола с акрилонитрилом // Вестник БГУ. – 2010. – вып.3. – С. 99-102.

## **ИСП-МС ДАННЫЕ ПО СОДЕРЖАНИЮ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТНОМ ОБРАЗЦЕ УЛЬТРАОСНОВНОГО СОСТАВА СДУ-1**

Мысовская И.Н., Смирнова Е.В.

*ИГХ СО РАН, Иркутск, fin@igc.irk.ru*

В настоящее время в международной коллекции [Govindaraju K., 1994] геологических стандартных образцов (СО) явно недостаточно хорошо аттестованных СО ультраосновного состава. Большинство элементов примесей в таких образцах содержится в количествах на уровне или едва превышающих пределы обнаружения (ПО) наиболее распространенных современных методов анализа. Этим обстоятельством, вероятно,

объясняется чрезвычайная малочисленность СО подобного типа и узость круга аттестованных в них компонент. Государственный стандартный образец (ГСО) магматической горной породы состава дунита СДУ-1, принадлежащий к ряду ультраосновных пород, был разработан в ИГХ СО РАН и аттестован еще в 1988 году в СССР. С тех пор он имеет аттестованные характеристики лишь по 20-ти компонентам, а по 6-ти – данные представлены в ранге рекомендованных. Это затрудняет его полноценное использование, как для аттестации или контроля погрешностей методик выполнения измерений, так и для процедур градуирования и контроля правильности результатов анализа образцов схожего состава.

Для получения дополнительных и статистически обоснованных данных по содержанию следовых и ультраследовых элементов в ГСО дунита СДУ-1 в данной работе был использован метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Этот метод отличается высокой стабильностью результатов анализа, чрезвычайно низкими ПО и большим диапазоном определяемых концентраций широкого круга элементов. Однако, наряду с известными достоинствами ИСП-МС метода, существует ряд серьезных проблем, возникающих при анализе: погрешности химической пробоподготовки, спектральные помехи, возможный эффект «памяти», дрейф сигнала, матричные эффекты и др.

**Описание исследуемого образца.** Исследуемый ГСО СДУ-1 (№ 4233-88) был отобран в обнажении на берегу озера Байкал вблизи поселка Сахюрты (Ольхонский район, Иркутская область) [Электронный ресурс: <http://www.igc.irk.ru>]. Данное местопоявление дунитов входит в полосу развития гипербазитов Приольхонья. Внешний вид пород: массивные, плотные, мелкозернистые, темносерого цвета с легким зеленоватым оттенком. Минеральный и макросостав образца представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Химический и минеральный состав дунита СДУ-1 [Электронный ресурс: <http://www.igc.irk.ru>].

Макросостав, масс, %		Минеральный состав, %	
SiO <sub>2</sub>	39,58 ± 0,13	Оливин	54-67
MgO	41,86 ± 0,28	Серпентинит	13-25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	8,91 ± 0,07	Амфибол	5,8-8,6
CaO	1,52 ± 0,07	Ортопироксен	1,2-3,6
MnO	0,13 ± 0,01	Клинопироксен	0,6-2,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,97 ± 0,07	Рудный	4,0-5,7
Na <sub>2</sub> O	0,035 ± 0,005	Карбонат	0,5-1,1
TiO <sub>2</sub>	0,018 ± 0,002	Хлорит	2,0-3,7
K <sub>2</sub> O	0,010 ± 0,001	Тальк	0,06-0,3

Условия выполнения анализа. Основные требования к процессу подготовки образцов к ИСП-МС анализу: обеспечить полное растворение пробы с удержанием всех интересующих компонентов в растворе и получить минимальное значение поправки «холостого-контрольного» опыта. С учетом минерального состава ультраосновного образца дунита и ультранизких содержаний определяемых элементов наиболее эффективным для перевода вещества в раствор является разложения пробы смесью кислот в автоклавах. Этот способ за счет давления и высокой температуры позволяет вскрыть тугоплавкие минералы, входящие в состав дунита.

Кроме того, наблюдаются более низкие ПО, по сравнению с другими известными способами химической пробоподготовки (в открытых системах и при сплавлении образцов), что очень важно при анализе проб с ультрамалыми содержаниями аналитов. Автоклавное разложение в данной работе производили в аналитической установке (НПВФ АНКОН-АТ) смесью кислот  $HF/HNO_3$  под давлением при температуре 220 °С в течение 5-

8 ч. При этом использовали кислоты  $HNO_3$  и  $HF$  – марки «осч» (перегнанные) или марки supra pure (MERCCK). Перегонку кислот осуществляли в дистилляционных системах для суб-перегонки. Навеска анализируемого образца составляла 100 мг, кислотность всех готовых к ИСП-МС анализу растворов – 2-3 %  $HNO_3$ , окончательный фактор разбавления растворов – 2000 и 5000 раз. Для разбавления использовали воду, очищенную с помощью аппарата Millipore-ELIX-3 (Millipore SA, Франция).

Экспериментальные исследования выполняли на масс-спектрометре высокого разрешения *ELEMENT2* (Finnigan MAT, Germany) при стандартных для прибора операционных условиях [Мысовская И. Н., 2009]. Этот прибор имеет двойную фокусировку и позволяет регистрировать сигнал в трех разрешениях по массам: низкое (LR) - 300, среднее (MR) - 4000 и высокое (HR) - 10000 М/ΔМ (где ΔМ – разность масс изотопов). Использование режима разрешения MR и HR дает возможность разделять ионные сигналы многих аналитических изотопов и мешающих компонентов. Для снижения мешающего потенциала плазмы использовался предусмотренный в приборе заземляющий электрод, при чувствительности ИСП-МС сигнала в LR  $1 \times 10^6$  имп.  $s^{-1}$  на 1 нг  $мл^{-1}$  In. Причем в режимах MR и HR чувствительность существенно уменьшается (при MR падает относительно LR в  $\sim 15-20$  раз, а – HR соответственно в  $\sim 50-90$  раз). Возможности данного прибора позволили решить проблему спектральных наложений: для приоритетных изотопов с минимальными полиатомными наложениями установлены рациональные режимы разрешений по массам для регистрации спектров с учетом типичных ПО (см. табл. 2 и рис. 1).

Кроме того, для исключения возможного эффекта «памяти», дрейфа сигнала, матричных эффектов и др. были оптимизированы условия съемки и регистрации спектров, а также алгоритмы расчета содержания аналита. Для нивелирования возможного матричного эффекта, учета нестабильности и/или флюктуаций сигнала в течение процедуры измерения спектров использовали внутренние стандарты Rh, который вводили в готовые к ИСП-МС анализу растворы в концентрации 2 нг/мл. Градуирование осуществляли с помощью сертифицированных стандартных растворов CLMS-1-4 фирмы SPEX, США.

**Результаты и их обсуждение.** В таблице 2 представлены установленные средние содержания ( $C_{ИСП-МС}$ ) в СДУ-1 (данные за последние 10 лет), воспроизводимость результатов анализа (относительное стандартное отклонение -  $S_r$ ), доверительные интервалы ( $\pm\Delta$ ), рассчитанные по t-критерию ( $P = 0,95$ ), а также аттестованные характеристики определяемых элементов ( $C_{Атт}$ ) и отношения  $C_{ИСП-МС}/C_{Атт}$ .

Как видно из таблицы, ИСП-МС результаты неплохо сходятся с имеющимися аттестованными значениями (за исключением V и Zn). Для многих элементов с низким содержанием значения  $S_r$  находятся в интервале от 10 до 30%. По наиболее трудноопределяемым элементам в исследуемом образце, о содержании которых из-за плохой воспроизводимости результатов анализа ( $S_r$  достигает  $\sim 70\%$ ) невозможно сделать окончательных выводов, в таблице 3 представлены лишь медиана,  $S_r$ , минимальные и максимальные ИСП-МС значения. Высокие величины  $S_r$  обычно в аналитике характерны для содержаний находящихся на уровне или ниже пределов обнаружения, поэтому для получения по ним достоверных данных необходимо, прежде всего, добиваться снижения ПО. Это является одной из основных проблем ИСП-МС анализа образцов подобного типа.

Известно, что уровень ПО зависит от многих факторов: настройки и возможностей используемого масс-спектрометра, коэффициентов разбавления и уровня «чистоты» системы ввода растворов, применяемой посуды и реагентов (кислот, метабората лития). При этом значения ПО могут различаться в 2-3 и более раз даже для одного и того же прибора в разные дни измерений. На рис. 1. для примера представлены: минимальное, максимальное и среднее значение возможных типичных ПО, а также полученные средние

ИСП-МС значения определяемых элементов. Из рисунка видно, что для многих из них типичные ПО могут существенно превышать концентрации аналитов. Таким образом, решение проблемы ИСП-МС анализа образцов ультраосновного состава состоит прежде всего в снижении величины контрольного опыта («холостой») до возможного минимума.

**Таблица 2.** Установленные средние ИСП-МС содержания для СДУ-1, аттестованные значения и метрологические характеристики.

Элемент	Изотоп (разрешение)	$C_{\text{Атт}}$ , мг/кг	n	Sr	$C_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$ , мг/кг	$C_{\text{ИСП-МС}} / C_{\text{Атт}}$
Li	7 (LR)	<b>2 + 0,3</b>	5	0,15	2,5±0,3	1,2
Be	9 (LR)	---	22	0,12	0,025±0,001	
Sc	45 (MR, HR)	<b>9 + 1</b>	30	0,21	8,2±0,6	0,9
V	51 (MR)	<b>33 + 5</b>	45	0,08	44±1	1,3
Cr	52 (MR)	<b>4100 +100</b>	45	0,07	3922±78	1,0
Co	59 (MR)	<b>120+10</b>	45	0,10	110±3	0,9
Ni	60 (MR)	<b>2200+ 100</b>	45	0,07	2005±45	0,9
Cu	63 (MR)	<b>33+4</b>	40	0,13	26±1	0,8
Zn	66 (MR)	<b>30+ 4</b>	45	0,19	46±3	1,5
Ga	71 (MR)	---	45	0,09	1,02±0,03	
Ge	74 (MR, HR)	<b>1,1 + 0,1</b>	45	0,13	0,95±0,04	0,9
Rb	85 (MR)	---	40	0,25	0,13±0,01	
Sr	88 (MR)	<b>18 + 3</b>	45	0,12	16±1	0,9
Y	89 (MR)	---	40	0,13	0,41±0,02	
La	139 (LR, MR, HR)	---	40	0,18	0,19±0,01	
Ce	140 (LR, MR)	---	40	0,14	0,40±0,02	
Pr	141 (LR, MR)	---	40	0,13	0,049±0,002	
Nd	143 (LR, MR)	---	40	0,13	0,19±0,01	
Sm	147, 149 (LR, MR)	---	40	0,14	0,049±0,002	
Eu	151 (LR, MR, HR)	---	40	0,12	0,014±0,001	
Gd	157, 158 (LR, MR, HR)	---	40	0,20	0,058±0,004	
Tb	159 (MR, HR)	---	40	0,16	0,010±0,001	
Dy	163 (LR, MR)	---	40	0,12	0,071±0,003	
Ho	165 (LR, MR)	---	40	0,14	0,016±0,001	
Er	167 (LR, MR)	---	40	0,13	0,049±0,002	
Tm	169 (LR, MR)	---	40	0,17	0,0080±0,0004	
Yb	172 (LR, MR, HR)	---	40	0,15	0,055±0,003	
Lu	175 (LR, MR, HR)	---	40	0,13	0,0092±0,0004	
W	184 (MR)	---	40	0,11	0,46±0,02	
U	238 (LR, MR)	---	40	0,15	0,081±0,004	



Таблица 3. ИСП-МС данные (мг/кг) по проблемным элементам в СДУ-1 (n = 30-40).

Элемент	Изотоп (разрешение)	min	max	Медиана	S <sub>r</sub>
Zr	90 (MR, HR)	0,44	1,67	0,8	0,33
Nb	93 (LR, MR)	0,10	0,27	0,11	0,36
Ba	135 (LR, MR)	0,61	2,19	0,88	0,36
Hf	178 (LR, MR)	0,014	0,079	0,023	0,55
Ta	181 (LR, MR)	0,010	0,046	0,018	0,49
Pb	208 (LR, MR)	0,12	0,81	0,18	0,67
Th	232 (LR, MR)	0,016	0,058	0,028	0,34

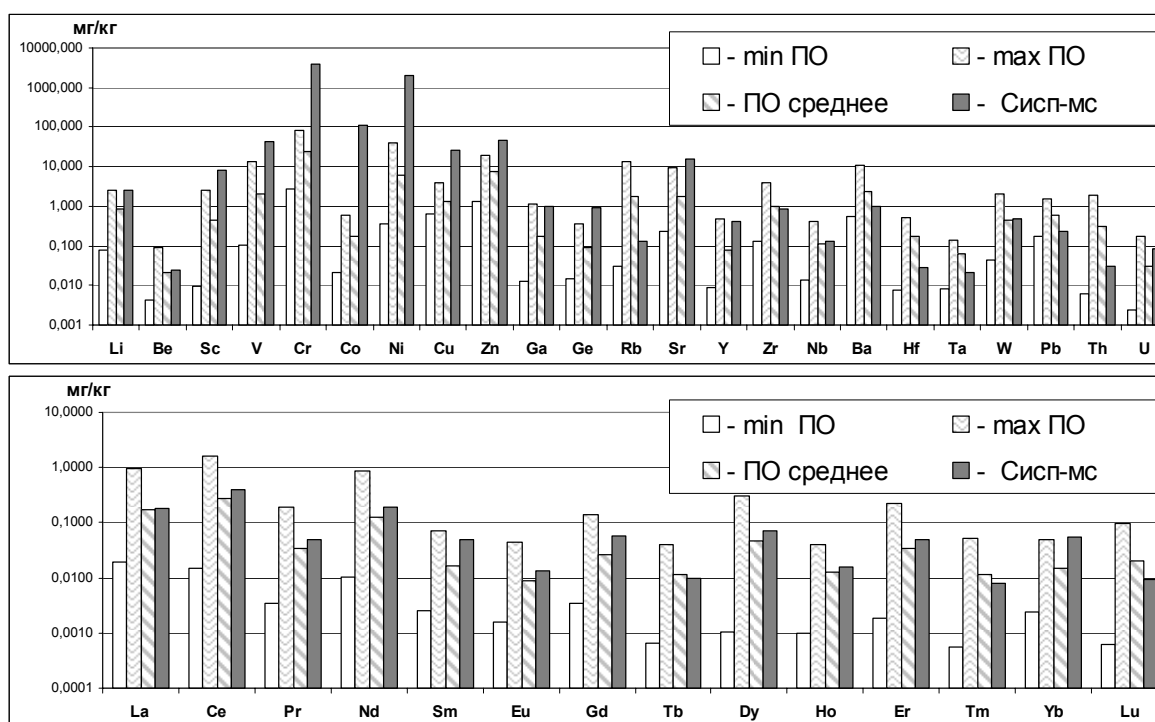


Рис. 1. Типичные пределы обнаружения (мг/кг) для масс-спектрометра *ELEMENT2* при использовании разложения образцов смесью кислот в автоклавах. С<sub>ИСП-МС</sub> – среднее ИСП-МС содержание аналитов в ГСО дунита СДУ-1.

Выбор коэффициента разбавления раствора пробы также важен и потому, что при высоком его значении может не хватить чувствительности для определения элементов с ультра малым содержанием, а при низком – возможно увеличение матричного эффекта.

Для контроля правильности результатов ИСП-МС анализа ультраосновных проб трудно подобрать хорошо аттестованные образцы схожего состава на все определяемые элементы, поэтому вместе с доступными нам СО этого типа: JP-1 (Япония) и DTS-1 (США) использовались СО основного состава: JB-2, JGb-1 (Япония), СТ-2А, СГД-2А (РФ) и др. Дополнительным контролем правильности определения редкоземельных элементов (РЗЭ) также могут служить нормализованные по хондритам [4] (каменным метеоритам) кривые распределения РЗЭ, которые являются одним из основных инструментов геохимических исследований природных процессов. Как видно из рисунка 2, нормализованные средние ИСП-МС значения дают плавные кривые распределения с

небольшим минимумом по Eu, что подтверждает правильность определения отдельных РЗЭ по всему ряду элементов от La до Lu. Для оценки возможного разброса данных на рисунке также представлены распределения полученных минимальных и максимальных концентраций РЗЭ.

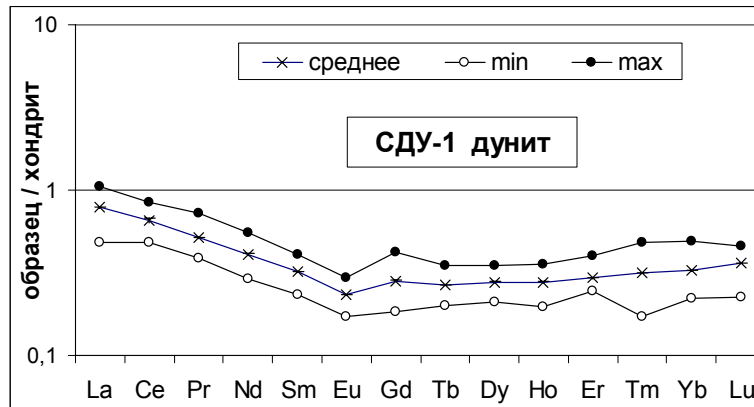


Рис. 2. Нормализованные по хондриту [4] распределения РЗЭ в ГСО дунита СДУ-1 для: × - среднего, o – минимального и • – максимального  $C_{\text{ИСП-МС}}$  значений.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить содержания редких и рассеянных элементов в ГСО ультраосновного состава дунита СДУ-1, которые в дальнейшем могут быть использованы в аналитической практике как опорные для контроля правильности анализа образцов схожего состава.

#### Литература:

- Мысовская И. Н. Использование ИСП-МС анализа для получения дополнительных данных по неаттестованным элементам в геологических стандартных образцах ИГХ СО РАН. // Материалы конференции молодых ученых – 2009 «Современные проблемы геохимии», г. Иркутск – 2009. – С. 247-251.  
 Электронный ресурс: <http://www.igc.irk.ru>  
 Govindaraju K. 1994 / Geostandards Newsletter. – 1994. – V. 18. – P. 1-158.  
 Sun S. S., McDonough W. F. / Geol. Soc. Spec. Publ. – 1989. – № 42. – P. 313.

## РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА В МИНЕРАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ

Чубаров В.М.

Научный руководитель - д.т.н. Финкельштейн А.Л.

ИГХ СО РАН, Иркутск, master-17@rambler.ru

Определение валентного состояния железа в минеральных объектах представляет интерес для геохимии, петрологии и минералогии. Соотношение валентных форм железа несёт информацию об условиях формирования горных пород, например при поиске алмазоносных месторождений, а также позволяет судить о качестве железных руд.

Содержания двухвалентного железа в форме закиси железа FeO обычно находят с помощью метода «мокрой» химии [Пономарев, 1961]. Влияние химической связи на интенсивность линий спектра железа и соседних элементов проявляется для линий L-серии, а также для сравнительно слабых сателлитов K $\beta$ -линии железа [Narbutt, 1980], обусловленных переходами электронов из состояния в валентной M-оболочке на внутренние K-оболочки атома. Соотношение валентных форм железа Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> в минералах можно оценить методом рентгеновского микроанализа (РМА) по отношению интенсивностей L $\alpha_{1,2}$  и L $\beta$  линий [Albee, 1970]. Предложен метод определения содержания разновалентных ионов железа, марганца и других элементов с использованием эффекта поглощения L $\alpha$ -линии элемента LIII-краем поглощения того же элемента, величина которого зависит от валентности элементов [Куликова, 1998]. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) широко используют для определения породообразующих элементов в горных породах, он обеспечивает высокую производительность и сравнительно низкие затраты на пробоподготовку. В отличие от РМА, где для определения валентного состояния железа используется L-серия рентгеновского излучения, при РФА может быть использована K-серия рентгеновского флуоресцентного спектра [Филиппов, 2001]. Было показано [Чубаров, 2009, 2010], что для определения валентного состояния железа методом РФА в образцах изверженных горных пород и железных руд целесообразно использовать отношение интенсивностей линий K-серии (IK $\beta_{2,5}$ /IK $\beta_{1,3}$ ) при измерении в пике линии в первом порядке отражения, однако использование отношения линий L-серии (IL $\beta$ /IL $\alpha_{1,2}$ ) в качестве аналитического сигнала также возможно.

В данной работе проведена оценка погрешности определения валентного состояния железа по K и L сериям рентгеновского спектра в горных породах, минералах и железных рудах. Для характеристики валентного состояния железа использовали выражение:

$$n = \frac{2 * C(\text{FeO})}{\text{Mr}(\text{FeO})} + \frac{3 * C(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{\text{Mr}(\text{Fe}_2\text{O}_3)}, \quad (1)$$

$$\frac{C(\text{FeO})}{\text{Mr}(\text{FeO})} + \frac{C(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{\text{Mr}(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

где C(FeO) и C(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – содержание FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в масс. %, Mr (FeO) и Mr (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – молекулярная масса FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, коэффициенты 2 и 3 соответствуют валентному состоянию железа в оксидах FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

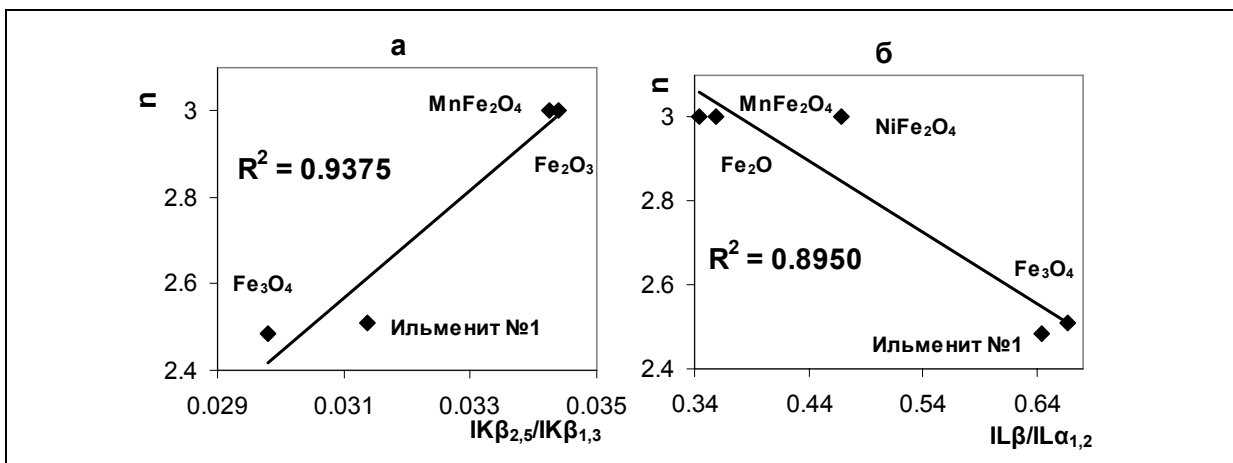
На рис. 1 приведены графики зависимостей валентного состояния железа (n) от отношений интенсивностей линий IK $\beta_{2,5}$ /IK $\beta_{1,3}$ , полученных на кристалл-анализаторе LiF (рис. 1, а) и отношений IL $\beta$ /IL $\alpha_{1,2}$ , полученных на кристалл-анализаторе ТАР (рис. 1, б) на рентгеновском электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200, а также величины коэффициентов корреляции R<sup>2</sup> для образцов сравнения (гематит, магнетит, ильменит, марганцевая и никелевая шпинели).

На рис. 2 приведены графики зависимостей валентного состояния железа (n) от отношений интенсивностей линий IL $\beta$ /IL $\alpha_{1,2}$ , полученных на кристалл-анализаторе OVO-55 (рис. 2, б) и отношений IK $\beta_{2,5}$ /IK $\beta_{1,3}$ , полученных на кристалл-анализаторе LiF (рис. 2, а) на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer, а также величины коэффициентов корреляции R<sup>2</sup> для образцов мономинеральных фракций железа (гематит, магнетит, гетит, ильменит).

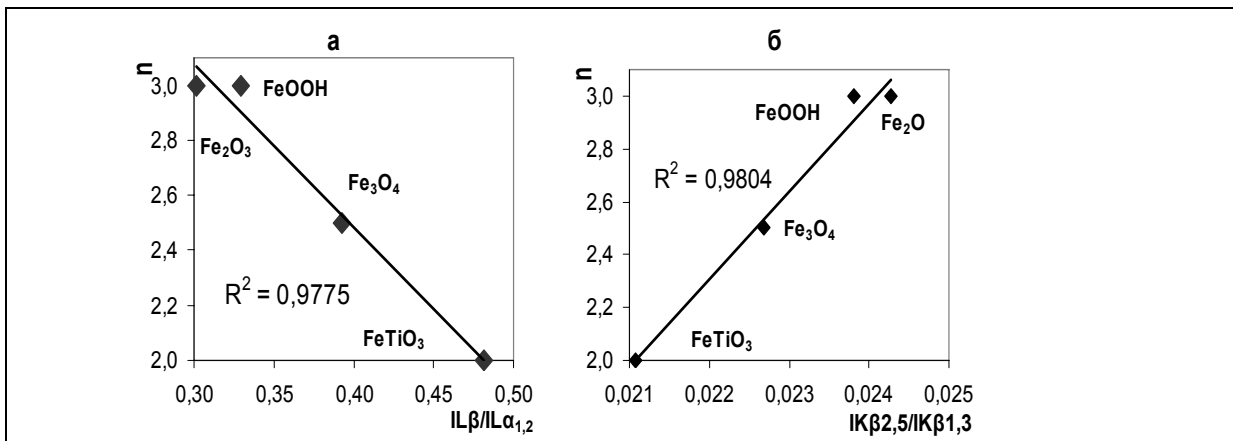
Из рис. 1 и 2 видно, что между величинами отношений интенсивностей линий железа IL $\beta$ /IL $\alpha_{1,2}$  и IK $\beta_{2,5}$ /IK $\beta_{1,3}$ , полученными на рентгенофлуоресцентном спектрометре и рентгеновском микроанализаторе, и валентным состоянием n наблюдается хорошая корреляция. Таким образом, оценка валентного состояния железа на рентгеновском микроанализаторе возможна как по линиям L-серии, так и по линиям K-серии, для РФА горных пород и железных руд использование K-серии предпочтительно [Чубаров, 2009,

2010].

Исследовали 46 стандартных образцов (СО) изверженных горных пород, 22 СО осадочных горных пород, в т.ч. 3 СО карбонатных пород и 5 СО железомарганцевых конкреция (ЖМК), 3 СО железных руд, а также 13 образцов осадочных пород, в т.ч. 2 образца ЖМК, а также 11 образцов пикроильменитов и 16 образцов железных руд, в которых содержание двухвалентного железа в форме FeO и общего железа в пересчете на оксид Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>общ</sup>) определены «методом» мокрой химии. В качестве аналитического сигнала при РФА образцов горных пород, железных руд и РМА пикроильменитов использовалось отношение  $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$ , при РФА и РМА пикроильменитов использовалось также отношение  $IL\beta/IL\alpha_{1,2}$ .



**Рис. 1.** Зависимость валентного состояния железа (n) от отношений  $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$  (а) и  $IL\beta/IL\alpha_{1,2}$  (б) в образцах минералов на рентгеновском микроанализаторе.



**Рис. 2.** Зависимость валентного состояния железа (n) от отношений  $IL\beta/IL\alpha_{1,2}$  (а) и  $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$  (б) в образцах минералов на рентгенофлуоресцентном спектрометре.

Зависимость отношений  $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$  и  $IL\beta/IL\alpha_{1,2}$  ( $r$ ) от отношения  $FeO/Fe_2O_3^{общ}$  аппроксимировали уравнением линейной регрессии:

$$FeO/Fe_2O_3^{общ} = a_0 + a_1 * r, \quad (1)$$

где  $a_0$  и  $a_1$  – коэффициенты регрессии.

В табл. 1 приведены величины относительного стандартного отклонения  $s_r$ , которые характеризуют погрешность определения валентного состояния железа, диапазоны содержания FeO и отношения  $FeO/Fe_2O_3^{общ}$  для различных групп образцов.

**Таблица 1.** Относительное стандартное отклонение определения содержания FeO для групп образцов

	Тип породы	Диапазон отношения FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>общ</sup>	Диапазон содержания FeO, %	s <sub>r</sub> , %
<b>Изверженные породы</b>				
1	Ультраосновные породы	0.29-0.76	2.24 – 9.72	8.3
2	Габбро	0.48-0.71	5.43 – 14.98	3.7
3	Андезиты и базальты	0.38-0.66	3.01 – 10.09	3.9
4	Граниты	0.35-0.82	1.08 – 2.87	23.5
<b>Осадочные породы</b>				
1	Карбонатные породы	0.01-0.76	0.10-11.78	9.3
2	Осадочные породы	0.02-0.66	0.10-6.53	11.3
	Железные руды	0.05-0.29	3.63-25.3	10.3
<b>Пикроильмениты</b>				
1	РФА, К-серия	0.46-0.68	20.3-26.54	5.5
2	РМА, L-серия			6.8

Изверженные и осадочные породы, в которых железо представлено оксидными и силикатными минералами, могут быть проанализированы по одной градуировочной характеристике с  $s_r \sim 10\%$ . Для образцов пород гранитного состава наблюдается систематическое отклонение от общей градуировки. Для образцов карбонатных пород с высоким содержанием П.П.П. (> 25%), в которых железо представлено преимущественно карбонатными минералами, параметры градуировочной характеристики существенно отличаются от таковых для силикатных пород.

Приведенные данные показывают, что рентгенофлуоресцентное определение валентного состояния железа по К-серии рентгеновского спектра в образцах горных пород обеспечивает  $s_r$  в диапазоне 3-12% для диапазона содержания FeO 0.1-15.0%. Относительное стандартное отклонение химического метода определения FeO в горных породах составляет 0.7-7.0% [Yokoyma, 2002]. Допустимое  $s_r$ , регламентируемое в отраслевом стандарте [ОСТ 41-08-212-04, 2005], варьирует в диапазоне 2.8-14.0%. Таким образом, рентгенофлуоресцентное определение содержания FeO в образцах горных пород с отношением FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>общ</sup> > 0.1 может быть выполнено с точностью, сопоставимой или несколько худшей по сравнению с точностью химического анализа. Для образцов горных пород с отношением FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>общ</sup> < 0.1 погрешности превышали 30% отн., что не соответствует требованиям количественного анализа. Рентгенофлуоресцентное определение содержания FeO в железных рудах по К-серии уступает по точности методу химического анализа. Однако метод РФА обладает преимуществом в экспрессности и низкими затратами на пробоподготовку, а также позволяет кроме железа определять и все другие пороодообразующие элементы и может быть использован для рутинных анализов при геохимических исследованиях. Метод РМА позволяет определять валентное состояние железа в пикроильменитах в локальной области размером 1-10 мкм. с точностью, сопоставимой с методом РФА.

#### *Литература:*

Куликова И.М., Баринский Р.Л., Пеков И.В. Метод микрообъемных исследований формы вхождения атомов марганца в кристаллическую структуру минералов // ЗВМО. – 1998. – Ч. СХХVII. – № 3. – С. 110-115.

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.: ВИМС. – 2005. – 24 с.

Пономарев А. Н. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. – М.: Изд-во АН СССР. – 1961. – 414 с.

Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Лямина О.И. Одновременное определение содержания и формы нахождения элемента в твердом теле рентгенофлуоресцентным методом // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т.56. – № 8. – С. 817-824.

Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение отношения  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$  в горных породах // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65. – № 6. – С. 634-641.

Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л., Амиржанов А.А. Определение отношения  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$  в железных рудах по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра // Аналитика и контроль. – 2009. – Т. 13. – № 3. – С. 141-146.

Albee A.L., Chodos A.A. Semiquantitative electron microprobe determination of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  in oxides and silicates and its application to petrologic problems // Amer. Miner. – 1970. – V. 55. – № 3/4. – P. 103-107.

Narbutt K.I. X-ray spectra of iron atoms in minerals // Phys. Chem. Minerals. – 1980. – V. 5. – P. 285-295.

Yokoyama T., Nakamura E. Precise determination of ferrous iron in silicate rocks // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2002. – V. 66. – № 6. – P. 1085-1093.

## ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В КВАРЦЕ ЮЖНОГО И СРЕДНЕГО УРАЛА

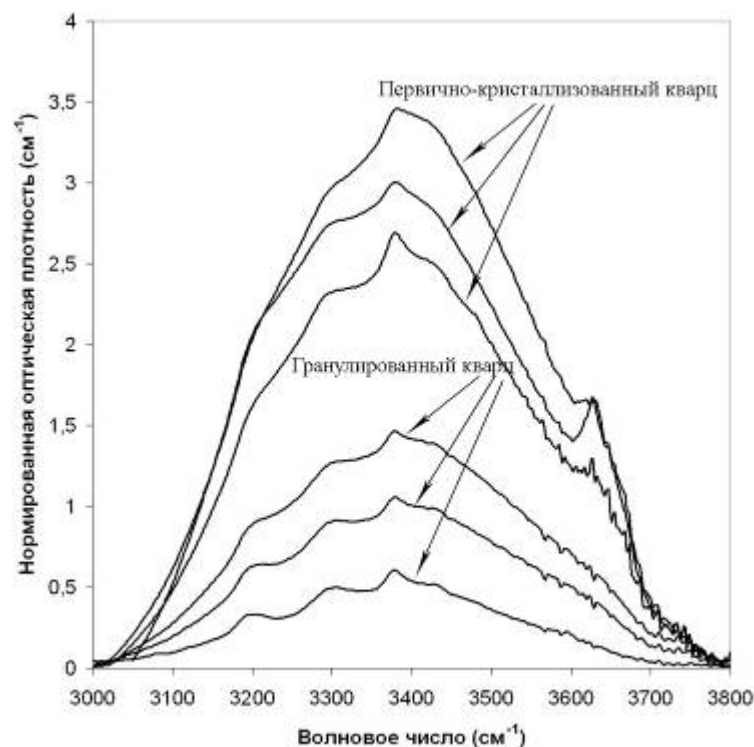
Штенберг М.В.

*ИМН УрО РАН, Muacc, shtenberg@mineralogy.ru*

Кварц является номинально безводным минералом, однако может содержать значительное количество воды и других летучих компонентов (углекислый газ, углеводороды), которые наряду со структурными и минеральными примесями, оказывают большое влияние на качество получаемых материалов [Емлин и др., 1988].

Метод инфракрасной Фурье спектроскопии является одним из эффективных методов для изучения летучих компонентов и водородсодержащих дефектов в кварце. В работах [Kats, 1962; Aines et al., 1984; Kronenberg, 1994] показано, что ИК спектр кварца в «водной» области ( $3000\text{-}3800\text{ см}^{-1}$ ) представляет собой широкую полосу валентных колебаний воды с максимумом  $3400\text{ см}^{-1}$ , на которую накладываются узкие полосы, относящиеся к обертонам собственных колебаний решетки кварца и к колебаниям водородсодержащих группировок. Валентные колебания связи С-О в углекислом газе находятся в области  $2345\text{ см}^{-1}$  [Prasad et al., 2006].

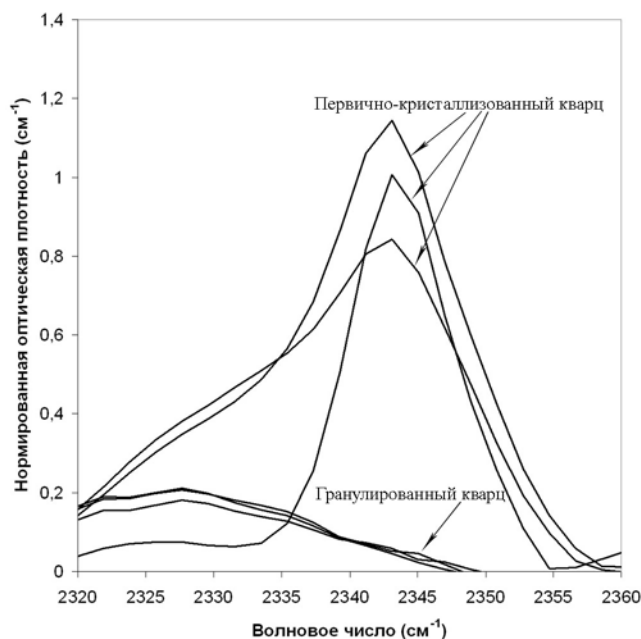
Объектом исследования в данной работе является гранулированный и первично-кристаллизованный кварц из месторождений кварца на Южном и Среднем Урале (Кыштымское, Кузнечихинское, Аргазинское, Пугачевское, Иткульское, Вязовское, Светлореченское, Гора Хрустальная). Было отобрано более 100 образцов из которых были изготовлены плоскополированные пластинки толщиной  $\sim 0.5$  мм. Регистрация инфракрасных спектров пропускания выполнялась на ИК Фурье спектрометре Nexus 870 Thermo Nicolet (диапазон  $400\text{-}5500\text{ см}^{-1}$ , разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ , число сканов 64). Для всех зарегистрированных спектров были выполнены процедуры приведение к 100 % пропусканию, коррекция базовой линии, пересчет в оптическую плотность и нормировка на толщину образца. В качестве базовой линии в области  $3000\text{-}5500\text{ см}^{-1}$  использовался полином 3 степени.



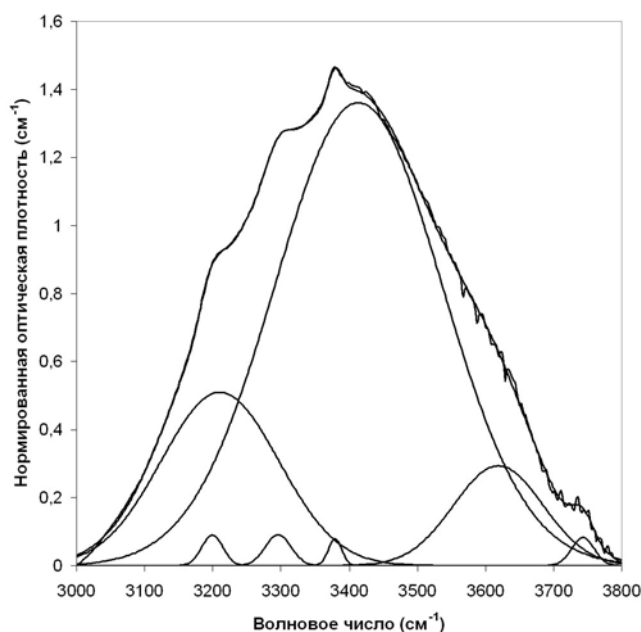
**Рис. 1.** Нормированные ИК спектры поглощения гранулированного и первично-кристаллизованного кварца в «водной» области.

На рисунке 1 представлены типичные спектры поглощения кварца в «водной» области. Спектры имеют подобную форму, отличаются лишь по интенсивности, а интенсивность полос, как известно, прямо пропорциональна концентрации группировок соответствующие данной полосе. В спектрах первично-кристаллизованного кварца поглощение широкой полосы  $3400\text{ см}^{-1}$  больше, чем в спектрах гранулированного кварца, что связано с большей концентрацией молекулярной воды в первом. В области  $2320\text{--}2360\text{ см}^{-1}$  (рис. 2) ситуация похожая, спектры первично-кристаллизованного кварца имеют интенсивную полосу поглощения с максимумом  $2345\text{ см}^{-1}$ , что связано с наличием углекислого газа. В гранулированном кварце данной полосы не наблюдается, либо она менее интенсивная, чем в первично-кристаллизованном кварце.

Для вычисления концентрации воды и водородсодержащих дефектов было выполнено моделирование спектров в программе Peakfit. Спектр кварца в «водной» области можно представить в виде 7 линий гауссовской формы (рис. 3). Две основные полосы с максимумами  $3410$  и  $3220\text{ см}^{-1}$ , относятся, соответственно к антисимметричным и симметричным колебаниям связи O-H в молекулах воды [Aines et al., 1984; Kronenberg, 1994]. Небольшие линии с максимумами  $3198$  и  $3296\text{ см}^{-1}$  относятся к обертонам и составным частотам основных колебаний связи Si-O в решетке кварца. Узкая полоса с максимумом  $3379\text{ см}^{-1}$  связана с колебаниями группировок Al-OH, образованных при замещении Si на Al в сетке тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , в качестве компенсатора заряда выступает водород [Kats, 1962]. Интерпретация полосы  $3600$  и  $3750\text{ см}^{-1}$  неоднозначна, с одной стороны эти полосы приписывают к симметричным и антисимметричным колебаниям OH-групп в силанольных группировках Si-OH или в изолированных молекулах воды [Kronenberg, 1994]. А с другой стороны эти полосы также наблюдаются в спектрах слюд и применительно к кварцу относятся к колебаниям OH-групп в тонкодисперсных водородсодержащих минеральных включениях [Aines et al., 1985; Zalkind, 2006].



**Рис. 2.** Нормированные ИК спектры поглощения гранулированного и первично-кристаллизованного кварца в области валентных колебаний  $\text{CO}_2$ .



**Рис. 3.** Моделирование ИК спектра кварца в «водной» области суперпозицией линий гауссовской формы.

Концентрация воды и водородсодержащих группировок рассчитывалась на основе закона Бугера-Ламберта-Бера. Нами использовалось упрощенное соотношение [Kronenberg, 1994; Grant et al., 2003]:

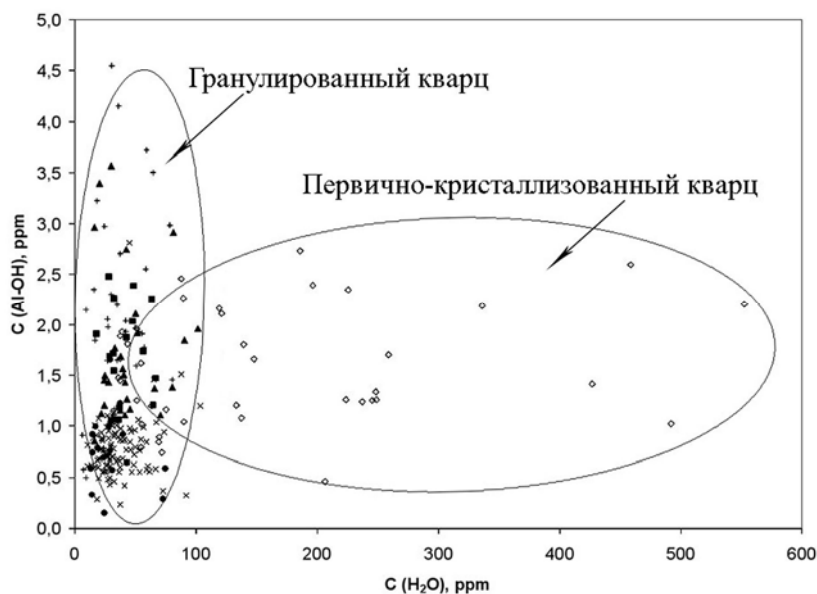
$$C_H = A \cdot \Delta, \quad (1)$$

где  $C_H$  – число атомов Н на  $10^6$  атомов Si,  $A$  – калибровочный коэффициент,  $\Delta$  – нормированная интегральная интенсивность характеристической линии. Калибровочные коэффициенты для молекулярной воды и гидроксильных групп равны соответственно

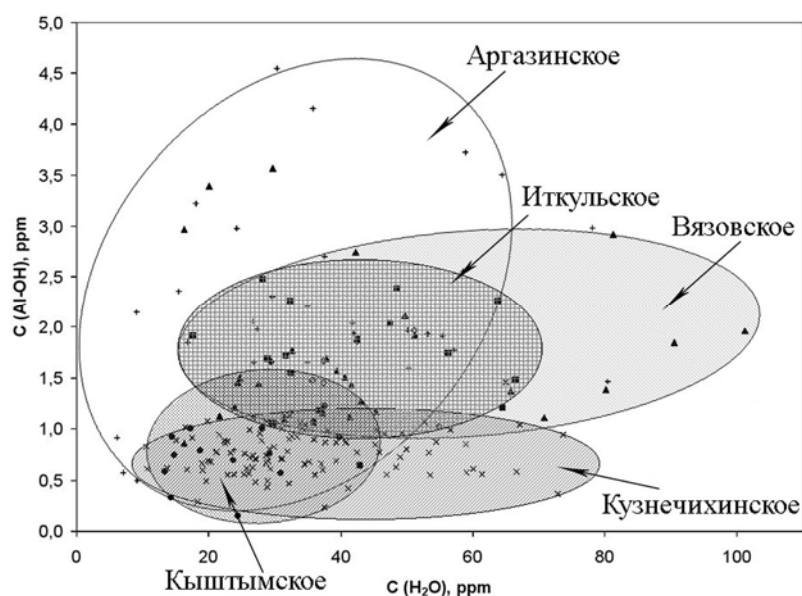


$1.05(A_{H_2O})$  и  $0.812(A_{OH})$ . Атомные количества водорода определены с использованием выполненного моделирования ИК спектров и затем пересчитаны в массовые концентрации водородсодержащих группировок.

В изученных образцах первично-кристаллизованного кварца концентрация воды находится в пределах 100-600 ppm, тогда как в гранулированном кварце < 100 ppm (рис. 4). Вариации по содержанию ОН-групп связанных с Al в том и другом случае значительны.



**Рис. 4.** Диаграмма соотношения концентраций группировок Al-OH и молекулярной воды в гранулированном и первично-кристаллизованном кварце.



**Рис. 5.** Детальная диаграмма соотношения концентраций группировок Al-OH и молекулярной воды в гранулированном кварце из различных месторождений.

Были выделены поля распределения концентрации воды и ОН-групп для гранулированного кварца из различных месторождений (рис. 5). Кварц Кыштымского месторождения наряду с низкой концентрацией молекулярной воды (20-40 ppm) содержит небольшое количество водородсодержащих группировок (0.2-1.2 ppm). В кварце

Кузнечихи самая низкая концентрация Al-OH (< 1 ppm). В образцах из Иткульского и Вязовского месторождений наблюдается повышенная концентрация Al-OH (1-3 ppm). По концентрации молекулярной воды кварц Вязовского месторождения характеризуется большим разбросом значений (20-100 ppm). Кварц из Аргазинского месторождения, несмотря на относительно низкую концентрацию молекулярной воды (10-50 ppm), характеризуется большим содержанием Al-OH групп (до 4.5 ppm). Таким образом, кварц Кыштымского и Кузнечихинского месторождения является предпочтительным для получения кварцевого стекла.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», РНП 2.1.1/5741, и гранта молодых ученых и аспирантов УрО РАН.*

#### *Литература:*

- Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якшин В.И. Жильный кварц Урала в науке и технике. – Свердловск: Сред.-Урал. кн. изд-во. – 1988. – 272 с.
- Aines R.D., Rossman G.R. Water in minerals? A peak in the infrared // Geophysical Research. – 1984. – V. 89. – № B6. – P. 4059-4071.
- Aines R.D., Rossman G.R. The high temperature behavior of trace hydrous components in silicate minerals // American Mineralogist. – 1985. – V. 70. – P. 1169-1179.
- Grant K., Gleeson S.A., Roberts S. The high-temperature behavior of defect hydrogen species in quartz: Implications for hydrogen isotope studies // American Mineralogist. – 2003. – V. 88. – P. 262-270.
- Kats A. Hydrogen in Alpha-quartz // Philips Research Reports. – 1962. – V. 17. – P. 201-279.
- Kronenberg A.K. Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz. // Reviews in Mineralogy. – 1994. – V.29. – P. 123–176.
- Prasad P.S.R., Prasad K.S., Thakur N.K. FTIR signatures of type-II clathrates of carbon dioxide in natural quartz veins // Current science. – 2006. – V. 90. – № 11. – P. 1544-1547.
- Zalkind O.A., Gershenkop A.S. IR spectral determination of mica in multicomponent systems // J. Analytical Chemistry. – 2006. – V. 61. – № 7. – P. 644-646

# ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ГЕОЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И ГЕОГРАФИИ

## **ПРИМЕНЕНИЕ ГИС-ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ РЕЧНОГО СТОКА**

Абакумова В.Ю.

*ИПРЭК СО РАН, Чита, faith-sh@mail.ru*

Формирование водных ресурсов, их пространственного и временного режима обусловлено взаимодействием комплекса взаимосвязанных факторов и условий (климатических, геологических, геоморфологических, геокриологических, ландшафтных, а также антропогенных). Среди факторов, влияющих на формирование стока в бассейне реки, геоморфологическое строение занимает одну из главных позиций. Между гидрологическими характеристиками и геоморфологической структурой речных бассейнов существует взаимосвязь. Многочисленные аспекты этой взаимосвязи изучаются с использованием различных методов, которые постоянно развиваются и совершенствуются. Геоморфологические характеристики речной сети и склонов, определяющих дренажную сеть бассейна – факторы, влияющие на поверхностный сток. Подземный сток также во многом определяется рельефом, дренажной сетью, гипсометрией бассейна.

В настоящее время широкое распространение получили различные методы анализа рельефа, в том числе с применением ГИС-технологий. Использование цифровой модели рельефа (ЦМР) позволяет автоматизировать многие процедуры и алгоритмы геоморфологического анализа, среди которых изучение процессов движения и аккумуляции водных потоков. ЦМР представляет поверхность в виде множества высотных отметок в узлах регулярной или нерегулярной сети, основными источниками ЦМР являются карты и аэрокосмические материалы, имеющие свои недостатки и достоинства [Геоинформатика, 2008].

Представление о поверхностном стоке можно получить из ЦМР, выявив распределение воды по территории бассейна. Существует несколько методов определения направления стока, которые можно объединить в две группы: методы одиночного направления стока (single flow direction) и методы множественного направления стока (multiple flow direction). В первом случае сток из одной ячейки направлен только на одну соседнюю ячейку, во втором – сток распределяется между несколькими соседними ячейками. Применение того или иного метода зависит от характера рельефа, размера ячейки ЦМР, цели исследования. Например, методы одиночного направления стока подходят для наиболее детальной ЦМР (с небольшим размером ячейки) и для анализа речной сети, методы множественного направления стока – для анализа процессов, проходящих на склонах. Каждый метод использует свой подход и алгоритм обработки, поэтому результаты обработки одной и той же исходной ЦМР различаются. После определения направления стока для каждой ячейки, можно определять водосборные площади (catchment area) также для каждой ячейки. Очевидно, что размеры водосборных площадей будут разными в зависимости от метода определения направления стока.

С целью выявления пространственного распределения условий, влияющих на сток с территории бассейна реки, изучалось геоморфологическое строение бассейна реки Чита в Забайкальском крае. В данной работе была осуществлена попытка определения

водосборных площадей с использованием вышеозначенных методов и их сравнение. Исходная информация получена из топографических карт масштаба 1:100000 и данных Shuttle Radar Topographic Mission SRTM версии 4.1 с разрешением 3 угловые секунды [<http://srtm.csi.cgiar.org>]. Далее с помощью ГИС-программы TAS GIS были осуществлены следующие операции: пересчет координат в систему UTM с размером ячейки 50 м методом билинейной интерполяции, предобработка полученного изображения с целью получения гидрологически корректной ЦМР методом наименьшего воздействия (Impact Reduction Approach). Следующим шагом было определение значения направления стока (flow direction) и водосборных площадей (catchment area). Для сравнения было выбрано три метода: D8, D-Infiniti, ADRA.

D8 (Direction 8) – метод одиночного направления стока, поток из ячейки поступает в одну самую нижележащую из восьми соседних ячеек, ячейке присваивается значение, соответствующее направлению, куда движется поток (например, северо-восток = 1, восток = 2, юго-восток = 4, юг = 8, и т.д.). Это упрощенный метод, он хорошо подходит для явных потоков в долинах, для русел рек, ручьев, где поток течет в одном направлении. На склонах, где поток растекается в нескольких направлениях, этот метод создает множество параллельных потоков (получается сильно перистый неестественный рисунок речной сети). Подходит для ЦМР с малым размером ячейки.

D-Infiniti (Direction Infiniti) – метод множественного направления стока, поток распределяется между несколькими нижележащими ячейками, направление стока определяется как азимут в градусах от 0 до 360 от севера. Он более подходит для определения процессов стекания воды на склонах, где обычно происходит рассредоточенное движение воды.

ADRA (Adjustable Dispersion Routing Algorithm) – алгоритм регулируемого распределения маршрута [Lindsay, 2003]. Он также относится к методам множественного направления стока. Принимая во внимание локальный уклон, увеличивается степень схождения потока воды от водоразделов к истокам водотока, при этом нужно выбрать тип переходной функции (линейная или сигмовидная) и нижнюю и верхнюю границы перехода от склонов к долинам. Эти настройки определяют параметры функции уклон-площадь:  $a_{cr} = C / (\tan \theta)^2$ , где  $a_{cr}$  – критическая площадь, т.е. водосборная площадь, при которой появляются истоки водотоков первого порядка,  $\theta$  – уклон,  $C$  – константа, зависящая от климатических условий и от свойств поверхности бассейна [Montgomery, Foufoula-Georgiou, 1995]. Схождение потока будет увеличиваться, начиная с нижней границы, и поток станет полностью сходящимся, когда достигнет верхней границы. Эта верхняя граница обозначает место истоков водотока. Есть несколько методов для подсчета этой верхней границы для разных регионов [например, Montgomery and Foufoula-Georgiou, 1995]. В данной работе направление стока и водосборные площади определялись при разных пороговых значениях: 0,5 км<sup>2</sup>, 0,75 км<sup>2</sup> и 1,25 км<sup>2</sup>.

Бассейн реки Чита расположен в центральной части Забайкальского края. Площадь бассейна составляет около 4200 км<sup>2</sup>. Бассейн вытянут с севера на юг и юго-запад примерно на 130 км и ограничен на основном своем протяжении водораздельными хребтами – Яблоновым (на западе) и Черского (на востоке). Русло реки делает несколько поворотов, что связано с тектоническими и геологическими особенностями территории. Верхняя (северная) часть бассейна расположена на средневысотном и слабо расчлененном Витимском плоскогорье [Атлас Забайкалья, 1967]. Южнее большую часть бассейна занимают средневысотные горы с уплощенными междуречьями, низовья бассейна находятся в пределах северной части Читино-Ингодинской впадины с выровненным дном и средневысотных гор, расчлененные густой сетью широких долин [там же]. Климат региона резко континентальный, холодный, засушливый, среднегодовая температура воздуха равна -2,7 °С. Природные условия на всей территории бассейна

неодинаковы, они меняются от горных ландшафтов с 500-600 мм среднегодового количества атмосферных осадков и значительной долей снеговых осадков до лесостепных и степных с 300 мм осадков в год, 90 % из которых – дождевые. На территории бассейна распространена многолетняя мерзлота (от сплошной на севере до островной на юге). Для бассейна характерна некоторая заболоченность долин водотоков (около 36 %) и распространение наледей.

После сравнения результатов полученных с использованием вышеописанных трех методов, а также сопоставления их с топографическими картами на территорию бассейна, можно сделать следующие выводы. Общая водосборная площадь для устья реки получилась одинаковой для всех методов, различия наблюдаются в перераспределении водосборных площадей внутри бассейна. Результаты пространственного распределения водосборных площадей по методам D8 и D-Infinity явно различаются. При применении первого метода много ячеек с минимальной водосборной площадью, довольно резкие переходы между склонами и долинами, быстрое нарастание водосборной площади от вершин водоразделов к долинам, на склонах множество параллельных потоков. Вторым же методом дает другую картину: пути стока более извилистые, наблюдаются разветвления потока вдоль долин, растекание потока, что проявляется в прерывистости водотоков, многочисленных параллельных потоках. При назначении минимальной пороговой площади (0,5 км<sup>2</sup>) по методу ADRA результаты похожи на D8, при увеличении величины пороговой площади становится ближе к D-Infinity. Но есть различия – данный метод не создает таких многочисленных разветвленных водотоков в долинах и прерывающихся на склонах.

При размере ячейки 50 м метод D8 даёт неестественную картину стекания воды по территории бассейна с довольно резкими границами водосборных площадей. Это в большей мере характерно для местности с большими уклонами, в долине реки результат ближе к реальности. Метод D-Infinity даёт более «размазанную» картину, на склонах это может соответствовать действительности, но в долинах водотоков такое растекание кажется маловероятным. Еще более рассредоточенный характер стекания воды по поверхности бассейна (преимущественно на склонах) получается, по методу ADRA. Результаты по этому методу наиболее приближены к естественной обстановке, при условии правильно подобранной величины пороговой площади. При подборе данной величины необходимо учитывать природные условия, особенно всё, что влияет на стекание воды по поверхности (свойства почвы, растительности, подстилающих пород, мерзлотные условия). Целесообразно также проводить анализ бассейнов в относительно однородных условиях, т.е. нужно подобрать площадь бассейна, а большие бассейны разбить на несколько подбассейнов.

#### *Литература:*

- Атлас Забайкалья (Бурятская АССР и Читинская область) / Ред. В. Б. Сочава, К. М. Продай-Вода, Н. Н. Тартышев и др. – М.; Иркутск: ГУГК при Совете Министров СССР. – 1967. – 176 с.
- Геоинформатика: в 2 кн. Кн. 1: учебник для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В.С. Тикунова. – М: Издательский центр «Академия». – 2008. – 384 с.
- Lindsay J.B. A physically based model for calculating contributing area on hillslopes and along valley bottoms // Water resources research. – 2003. – V. 39. – P 1332-1338.
- Montgomery D.R., Foufoula-Georgiou E. Channel network source representation using digital elevation models // Water Resources Research. – 1993. – № 12. – P. 3925-3934.
- <http://srtm.csi.cgiar.org>.

## СИСТЕМАТИЗАЦИЯ И СТРУКТУРИРОВАНИЕ WEB-ПОРТАЛА

Алмаз Я.А.

*ИГХ СО РАН, Иркутск,almaz@igc.irk.ru*

В настоящее время порталы становятся неотъемлемой частью комплексных информационных систем. Интеграция портала с системами электронного документооборота, управленческого анализа и аналитическим ПО – это дополнительные возможности, соответствующие информационные системы, где портал играет роль «своеобразного фронтального экрана». На нем пользователь может видеть всю требуемую ему информацию

Портал – это площадка с большим количеством разнообразных сервисов, совмещающий разнонаправленные группы сервисов, а, возможно и направлений деятельности, объединенные единой концепцией.

Смысл разработки web-портала ИГХ СО РАН заключается в оперативности и объеме предоставляемой на нем гео-информации. С целью решения круга вполне конкретных задач – Web-портал собой представляет инструмент сбора и анализа информации, доведение конечного продукта до посетителей. Наличие определенных информационных целей подразумевает наличие общедоступного гео-информационного пространства, возможность общения пользователей и обмена мнениями по данной тематике. Для этого на информационном портале публикуется информация на конкретную тематику в виде новостей, карт, полевых дневников, статей, метаданных и т.п.

Вся информация, находящаяся на web-портале должна быть систематизирована. Пользователь, посетивший портал, должен без всяких затруднений найти необходимые данные. Для этого необходимо создать разделы, помещая информацию четко в свой раздел. Можно создать, например, следующие разделы: «О нас», «Общие разделы», «Раздел геологии», «Аналитический раздел», «Карты», «ДДЗ», «Экспедиции», «Полевые работы», «Каталог метаданных», «Публикации», «Техподдержка», «Обратная связь» и т.д.

Кроме анализа отдельных страниц сайта ИГХ СО РАН для достижения успеха сайта критически важно представлять, какой вклад вносят эти страницы в эффективность всего сайта, а также навигация по сайту в целом.

Принимая решение о том, какая система навигации будет лучше всего работать на web-сайте, руководствовались важнейшим принципом – простота.

Одним из лучших подходов к анализу эффективности системы навигации явилось вычерчивание ее на листе бумаги. Изучая свой рисунок, можно обнаружить такие недочеты в системе навигации, которые при ином подходе можно и не заметить.

Две другие ключевые задачи заключались в организации на портале оптимальных связей между страницами и создании средств навигации, предоставляемых посетителям. Процедуры перемещения посетителей из одного места портала в другое ни в коем случае не должны быть испытанием для их терпения. Наоборот, такой переход должен вознаграждать посетителей ценной информацией и вызывать у них ощущения легкости и непринужденности, что побудит их задержаться на портале подольше - а не уходить из портала с чувством разочарования и досады.

Рисуя макет web-страницы на бумаге, были продуманы, какие являются важнейшими и как они связаны с главной страницей. Есть ли на главной странице ссылки на все основные разделы портала?

На следующем этапе были проанализированы элементы системы навигации портала

и получено подтверждение, что эта система позволяет пользователям переходить в нужное им место портала.

Что касается оборванных ссылок на портале, то каждая страница, как малозначительная, так и критически важная, имеет ссылку на другие важные страницы портала. Ключевые ссылки ведут на домашнюю страницу и главную страницу того раздела, который в данный момент просматривает пользователь.

Обдумывая настройки портала, пришлось в первую очередь озаботиться двумя проблемами: логической структурой и физической структурой портала. Под логической структурой подразумевается структура портала, нарисованная на бумаге. Глядя на нарисованный на бумаге макет можно понять, где находятся разделы портала, как они организованы, из каких страниц состоит каждый раздел, как эти страницы связаны. С другой стороны, физическая структура описывает структуру файлов, составляющих портал, включая их местоположение в файловой системе web-сервера.

Разработка web-портала во многом напоминает разработку программного обеспечения. Как при разработке сайтов, так и при разработке программ, необходимо создать некую основную структуру продукта – нечто такое, с чем далее смогут работать пользователи. И в обоих случаях пользователям должен предоставляться понятный и приятный интерфейс.

Конструкция физической структуры портала зависит от сложности задач, стоящих перед web-дизайнером и программистом, которые разрабатывают и поддерживают портал. Так как размеры портала велики, файлы страниц портала будут помещены в соответствующие каталоги. Путем создания такой физической структуры разделения портала отпадает необходимость помещения на верхний уровень всех файлов, содержащихся на портале. Этот способ поможет исключить путаницу и разделит файлы по разным областям.

Систематизация информации будет иметь древовидную структуру. Данная структура позволит быстро и без всяких затруднений осуществлять поиск информации по portalу.

С учетом вышесказанного, разрабатываемая структура будет на основе блочно-модульного принципа.

Базовой единицей обмена информацией в системе Web-порталов является структурированный (размеченный) текстовый документ. В частности, структурированными текстовыми документами являются HTML-файлы – документы, например, метаописания научно-информационных ресурсов. Обработка структурированной текстовой информации занимает значительный объем работы порталов. Это и организация поисковых сервисов по электронным библиотекам и метаописаниям, перевод информации в «читаемый» вид, необходимый для интерфейсов порталов, и многое другое.

Основными информационными ресурсами и БД регионального (учрежденческого) информационного портала ИГХ СО РАН являются:

**Каталог информационных ресурсов** содержит метаописания геоданных информационных ресурсов, совместимых с метаописаниями общероссийских (и региональных) научных порталов. Для работы с ним должны быть реализованы следующие службы: поиск информации (в региональном каталоге, в федеральном каталоге, в собственном каталоге); различные виды сортировки информации; публикация и редактирование метаописаний; автоматический обмен данными (репликация) с региональными порталами.

**База данных ресурсов** содержит собственно региональные (учрежденческие) научные ресурсы (в виде реляционной и файловой БД), причем наличие такой базы не исключает возможности хранения ресурсов на других серверах, но хранение ресурса в специализированной БД дает такие преимущества как облегчение поиска, надежности, скорости доступа. Все ресурсы БД описаны в каталоге ресурсов. Для работы с такой БД

должны быть реализованы следующие службы: поиск информации в региональной и федеральных БД (и собственной учрежденческой БД); различные виды сортировки информации; публикации и редактирование ресурсов; автоматический обмен данными (репликация) с региональными порталами.

**Типы ресурсов** соотносятся к видам хранения, а именно: текстовые ресурсы; графические иллюстративные материалы; аудиоинформация; видеоинформация; мультимедиа. Здесь следует отметить тенденцию увеличения относительного объема образовательной мультимедиа информации, определяет актуальность развертывания специализированных мультимедиа хранилищ и медиа-серверов.

Типы информации, включаемые в портал: текстовые ресурсы (документы); медиа ресурсы (image, video, applet, flash – все, что есть в документе); web-ресурсы (ссылки на др. документы); таблицы, отчеты, презентации; структурированные данные (базы данных, XML - RSS) на сервере портала; структурированные и неструктурированные данные, публикуемые на web-сайтах организации (участников создания портала по различным тематическим направлениям).

**Базы данных научных учреждений** в самом общем виде включают в свой состав следующие БД: база данных научных ресурсов; база данных учреждений; база данных нормативных документов; база данных персоналий; база данных «новости науки»; база данных пользователей портала (в том числе отображение регистраций пользователей в отношении установления их прав).

**Ресурсы взаимодействия и совместной работы** предназначены для портальной поддержки научного процесса и административной деятельности, что строится на соответствующих ресурсах взаимодействия и совместной работы, которые включают различные виды коммуникативных серверов: почтовый сервер; форумы; сервер видеоконференций; серверы рабочих групп; прочие.

Только вышеперечисленные признаки, а также требования по отношению к информационным ресурсам и БД Web-портала, дают основания причислить рассматриваемую ИС к числу полноценных региональных (учрежденческих) информационных Web-порталов, тем более что научной отраслью отмечается большое число разработок на местах, не отвечающих основным принципиальным требованиям портального строительства. Особые трудности часто связаны с доступностью информационных ресурсов и неоправданными перегрузками каналов связи из-за неумелой маршрутизации, неправильно организованного поиска и зеркалирования.

Основные Функции сайта web-портала: 1) Включение приложений – позволяет легко развертывать и управлять различными приложениями. Возможность совместной работы – позволяет отдельным организациям объединить свои ресурсы и работать вместе. 2) Управление содержимым – придает гибкость управления отдельными информационными ресурсами различных web-сайтов, позволяя поставлять конечному пользователю, приспособленное под него содержимое портала. 3) Управление пользователями - позволяет организации управлять пользователями, ресурсами и безопасностью внутри и вне системы сетевой защиты – знать кто, когда посетил, что копировал, выявить постоянных пользователей, определить загрузку серверов в различное время, день недели.

Использование портала позволит: 1) оперативно размещать информационные ресурсы на web; 2) привлечь к участию в работе по созданию контента многие организации; 3) ускорить доступ к информации по тематике портала – в любой момент, в любой точке нахождения пользователя, по любому району и интересам посетителя; повысить информативность лиц, принимающих решения; заинтересовать потенциальных пользователей информацией о теме; привлечь дополнительные финансовые ресурсы за счет более активного использования гео-информационных ресурсов широким кругом пользователей.



Мы создаем многофункциональную площадку с большим количеством разнообразных сервисов, совмещающую разнонаправленные группы сервисов и направлений деятельности, объединенные единой концепцией. Web-портал ИГХ СО РАН разрабатывается для информационных целей и должен иметь максимальный охват аудитории. Благодаря интеграции приложений пользователь работает уже не в каком-то одном из них, а в единой среде, ориентированной на решение конкретной задачи. Если, например, необходимо провести поиск неструктурированной, текстовой информации, то портал интегрируется со всеми существующими ИТ-системами, а средства поиска и управления контентом будут конвертировать все документы в унифицированный формат.

С помощью портала весьма эффективно решается проблема доступа. Современным порталным решениям свойственен мощный сервис каталогов (directory service), обеспечивающий развитые средства администрирования и унифицированного контроля прав доступа на основе ролей.

Технологии персонализации web-портала позволяют настраивать содержимое web-страниц портала в соответствии с потребностями отдельных пользователей и групп, предоставляя доступ к необходимым сервисам и данным предприятия. К таким технологиям относятся: фильтрация на основе правил, селективно отображающая информацию для определенной целевой аудитории, а также механизм создания отчетов, позволяющий анализировать влияние персонализированной информации на целевую аудиторию.

Предоставляемая порталом система электронного архива обеспечивает возможность централизованного хранения документов на портале и обладает следующими функциональными возможностями: 1) иерархическая структура папок для хранения документов; 2) задание метаданных документов (карточки документов); 3) работа с несколькими версиями документов; 4) коллективная работа над документами; 5) отслеживание изменений; 6) разграничение прав доступа пользователей к документам; 7) управление публикацией документов на основе механизма workflow; 8) встроенные редакторы, позволяющие создавать и редактировать документы; 9) интеграция с почтовыми приложениями портала.

Средства управления информационным наполнением (content management) предоставляют пользователям широкие возможности по работе с информацией, опубликованной на портале. Используя эти инструменты, администраторы получают возможность как централизованного управления информационным наполнением портала, так и передачи управления непосредственно авторам информации.

Одной из технологий для решения задач построения портала является технология em.Portal, которая позволяет реализовывать представительскую логику приложений для нескольких типов клиентских устройств (wap- и web-браузеры, прикладные программы). Технология обеспечивает повторное использование однажды разработанных приложений в разных проектах и пригодна для создания систем, предназначенных как для единственного владельца, так и для построения коллективных ресурсов, обеспечивающих поддержку наборов авторизованных или публичных приложений для произвольного количества пользователей. Конечным пользователям предоставляется доступ к информации по протоколам http и wap, а также обеспечивается взаимодействие со сторонними прикладными системами через специализированный протокол, обеспечивающий передачу параметров запросов и результатов обработки в формате xml.

Процесс работы информационного портала можно разделить на несколько фаз: 1) в портал из различных источников поступает информация; 2) портал производит первичное распознавание информации и предоставляет ей доступ; 3) при использовании систем управления знанием формируются метаданные; 4) метаданные проходят через «фильтр», установленный пользователем, при этом ненужные данные отбрасываются; 5)

отфильтрованные данные передаются пользователю (пользователь также может настроить «фильтр» под свои личные требования).

Информационный портал разделен на две части: 1) внутренний портал (Интранет), в котором расположена приватная информация, предназначенная для использования ограниченным числом пользователей (используется локальная сеть); 2) внешний портал, который доступен для общественного использования и в котором расположена публичная информация. Используется сеть Internet.

Функциональная структура информационного web-портала разбита на следующие составляющие: 1) приложения (браузер или навигатор); 2) система обеспечения безопасности (задание пароля, присваивание идентификатора); 3) репозиторий (хранилище метаданных об информационных объектах, пользователях, рабочих группах и т.д.; метаданные указывают тип объекта, раздел, к которому он принадлежит, формат документа и даже его содержание); 4) подсистема публикаций и подписки, которая позволяет пользователям публиковать свои документы и подписываться на получение необходимой информации и внешних источников; 5) механизмы анализа и планирования; 6) Модуль CRM (customer relationship management), позволяет сформировать информационную базу с данными о клиентах, службу информационной поддержки клиентов, настраивать портал под требование клиента (например, выдавать пользователю список информации, основываясь на прошлых обращениях) и т.д.; 7) приложения интеллектуального анализа или система управления знанием (knowledge management), средства, позволяющие структурировать и категоризировать неучтенные данные, сформировать удобные механизмы доступа к ним используя специальные аналитические методы, сконструировать отчеты о собранной информации, аннотирование существующих документов, формирование на базе аннотаций, описывающих документы, метаданных и размещение их в информационном хранилище вместе со ссылками на исходный документ; при этом устанавливается язык документа, его тема, дата создания и принадлежность. Одновременно создаются специальные словари или базы данных встречающихся в документе имен, терминов и других атрибутов с указанием их источника. Результатом деятельности является разбиение текстового документа на связанные категории, посредством эвристического анализа смысловой и терминологической близости распределяемых по иерархическим рубрикам текстов.

Преимущества, которые предоставляет информационный портал: 1) портал структурирует данные, находящиеся в базе геоданных ИГХ СО РАН и предоставляет их в удобной для использования форме; 2) портал отслеживает и извлекают информацию из сети Internet и фильтруют ее, основываясь на требованиях пользователей; 3) портал обеспечивает всеобщий доступ к публичной информации, основываясь на возможностях Сети (реклама при использовании внутренних возможностей компании); 4) использование возможностей гипертекста для перемещения по ссылкам, вставленным прямо в текст; 5) использование графических, аудио и видео образцов; 6) использование одной универсальной программы - web-браузера – для работы со всеми видами информации.

Итак, для того, чтобы можно было удобно работать с большими объемами информации, нужно создать механизмы поиска, структурировать имеющуюся информацию и придать ей единый формат. Напрашивается сравнение с большой библиотекой. Попробуйте там что-либо найти, если у Вас нет каталога или книги расставлены без определенного порядка. Так вот, объем информации в Интернете на много порядков превышает объем любой библиотеки. Поэтому мы создаем инструмент, который позволит ориентироваться в этом море геоданных.

# ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ БАЗЫ ДАННЫХ ТИПОМОРФНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ ТИТАН-ЦИРКОНИЕВЫХ РОССЫПЕЙ НА ОСНОВЕ МИКРОПАЛЕОФАЦИАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Бочнева А.А.

*ИГЕМ РАН, Москва, bochneva@mail.ru*

Настоящая работа посвящена созданию пополняемой базы данных и атласа минеральных форм россыпеобразующих и попутных минералов, характеризующих различные фациальные обстановки комплексных россыпей тяжелых минералов, на основе разработки комплекса наиболее информативных типоморфно-минералогических признаков россыпных минералов для реконструкции фациально-литодинамических обстановок россыпеобразования, а также использования предварительной методики микропалеофациального анализа и прогноза комплексных россыпей тяжелых минералов для оптимизации геолого-разведочных работ.

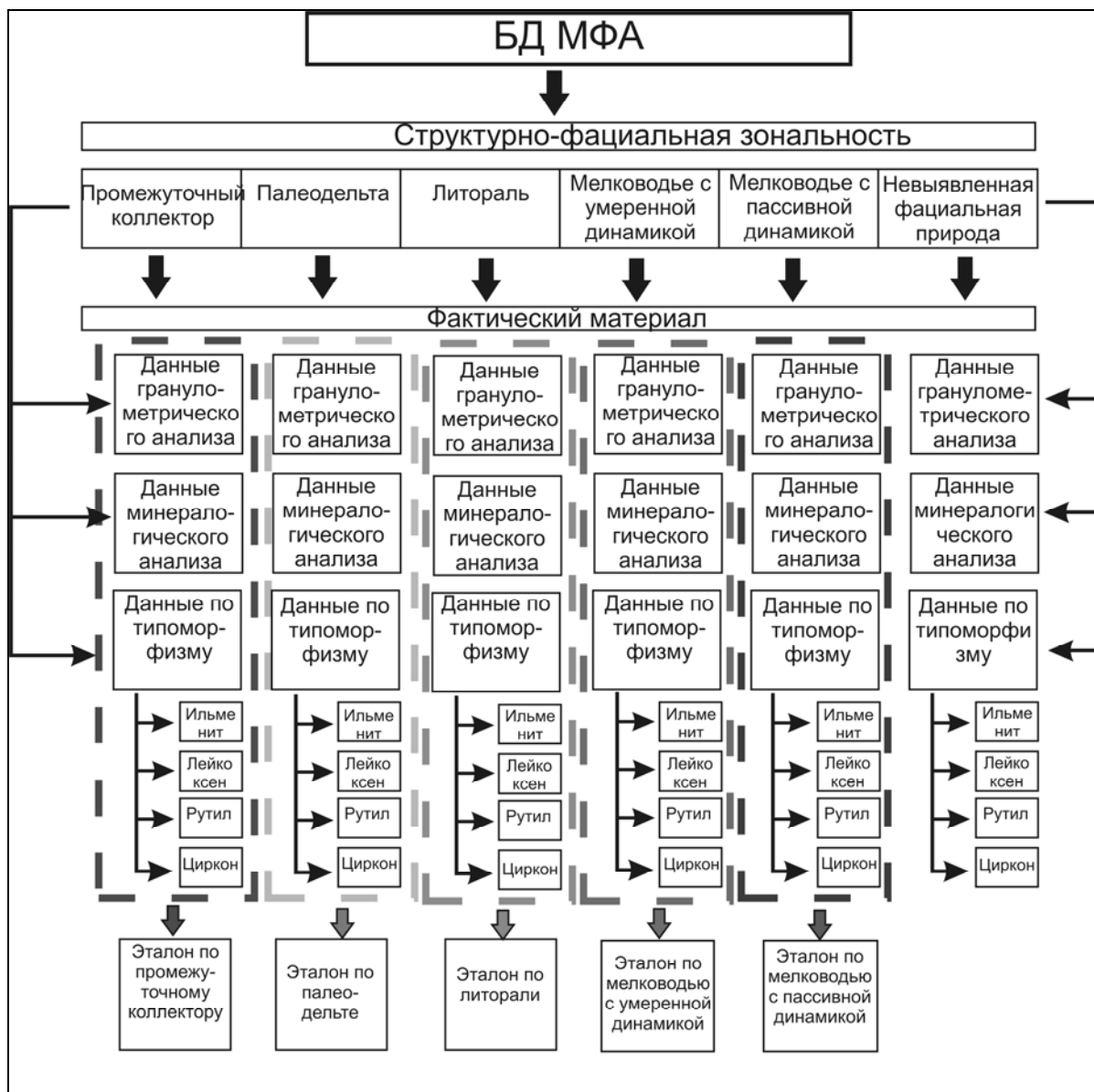
Объектом исследования послужили россыпные объекты Западно-Сибирской россыпной мегапровинции; были собраны пробы, характеризующие фациальную зональность титан-циркониевых россыпей (россыпи Умытйинская и Ордынская).

Для создания базы данных типоморфно-минералогических свойств минералов титан-циркониевых россыпей (БД) было исследовано более 1500 проб из 5 структурно-фациальных зон. Методами электронной микроскопии и микрозондового анализа изучены около 300 образцов россыпеобразующих минералов: исследованы морфология и типоморфизм (с получением микрофотографий) для 220 минеральных зерен, изучен химический состав 60 зерен титановых минералов, получено 224 точечных энерго-дисперсионных спектра (микрозонд).

В структуру БД входят следующие параметры исследуемых отложений (рис. 1): географическая привязка; стратиграфическая принадлежность; структурно-фациальная принадлежность; гранулометрический состав; минералогический состав тяжелой фракции; описание типоморфных особенностей россыпеобразующих минералов тяжелой фракции с выделением первичных и гипергенных признаков; химический состав основной массы зерен и вторичных образований и др. Предполагается, что БД будет не только пополняемой, но и развивающейся. Планируется, что помимо своих обычных функций БД будет обладать возможностью экспертной оценки тех или иных отложений на основании микропалеофациального анализа (МПФА).

Также был выделен комплекс наиболее информативных типоморфно-минералогических признаков минералов для реконструкции фациально-литодинамических обстановок в пределах россыпеобразующей формации «промежуточный коллектор – флювиальная палеодолина – палеодельта – литоральная зона палеобассейна – прибрежное мелководье палеобассейна» [Лаломов, Бочнева и др., 2010]. В состав этих признаков входят:

- 1) гранулометрический состав тяжелой фракции, характеризующий динамическое состояние обстановки осадконакопления;
- 2) устойчивость минерального состава отложений, оцениваемая по методу главных компонент;
- 3) типоморфные особенности россыпеобразующих компонентов и степень вторичных гипергенных преобразований, по-разному проявленные в различных структурно-фациальных комплексах.



**Рис. 1.** Структура базы данных микропалеофациального анализа (БД МФА).

Выделенные комплексы признаков были использованы для реконструкции литолого-фациальных условий россыпеобразования Умытгинской площади Зауральского россыпного района, что служит основой для апробации и дальнейшей разработки методики МПФА. Фациальная зональность Умытгинской площади, установленная с применением МПФА, использована для разработки рекомендаций по оптимизации геолого-разведочных работ на поиски и разведку титан-циркониевых россыпей в пределах этого россыпного поля [Лаломов и др., 2010].

Установленные закономерности по типоморфно-минералогическим особенностям россыпеобразующих титан-циркониевых минералов в зависимости от фациальной зональности россыпей на сегодня практически не исследованы в геологической науке. По мере накопления данных происходит изменение во взглядах на природу россыпей как продуктов механической дифференциации инертных компонентов к признанию значительной роли вторичных (конседиментационных и постседиментационных) процессов в определении их минерального состава. Но до сих пор эти изменения никогда не связывались с фациальными условиями россыпеобразования и не использовались для

палеофациального анализа.

Существующие методики палеофациальных реконструкций базируются преимущественно на результатах текстурного и гранулометрического анализов. Возможность определения фациальной природы россыпьевмещающих отложений на основе ограниченной геологической информации особенно важна при изучении погребенных россыпей по керну скважин, когда текстурные особенности отложений, применяемые при традиционном фациальном анализе, не могут быть исследованы в необходимом объеме.

Продолжение исследований в начатом направлении даст возможность создания новой технологии микрофациального анализа, позволяющей оптимизировать работы по поискам и разведке комплексных россыпей тяжелых минералов и проводить их на уровне новых технологий XXI века с использованием микро- и наносвойств геолого-минералогических объектов, что будет способствовать переводу геолого-разведочных работ с экстенсивного на интенсивный путь развития.

*Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке РФФИ № 09-05-00268-а.*

#### *Литература:*

Лаломов А.В., Григорьева А.В., Магазина Л.О. Разработка технологии микропалеофациального анализа для оптимизации поисково-разведочных работ // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 3. – С.11-17.

Лаломов А.В., Бочнева А.А., Чефранов Р.М., Трофимов В.А. Литолого-фациальное районирование и титан-циркониевая металлоносность Мансийской и Северо-Сосьвинской площадей Зауральского россыпного района // Литология и полезные ископаемые. – 2010. – № 4. – С. 370-382.

## **КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА МОРОЗНОГО ПУЧЕНИЯ ПОЧВЫ ПО ДАННЫМ РАДАРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ**

**Быков М.Е.<sup>1</sup>, Чимитдоржиев Т.Н.<sup>1</sup>, Захаров А.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*ИФМ СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: evgotod@yahoo.com*

<sup>2</sup>*ФирЭ РАН, г. Фрязино, Московской Области*

Активное освоение труднодоступных северных территорий с помощью дистанционного зондирования Земли (ДЗЗ) является актуальным направлением исследований в Российской Федерации. ДЗЗ в радиодиапазоне позволяет получать оперативную, актуальную, пространственную информацию о поверхности Земли независимо от погодных условий и освещенности. Одним из наиболее востребованных методов микроволнового зондирования является радиолокационная интерферометрия (РЛИ). Активно развивающиеся в последние 20 лет методы РЛИ, используют информацию о разности эхо-сигналов, полученных с повторяющихся орбит носителя [Rosen, 2000]. Анализ литературы не выявил исследований криогенных деформаций, т.е. пучения с помощью РЛИ. Суть радарной интерферометрии заключается в следующем, радарная съемка одного и того же участка Земли выполняется с разнесенных в пространстве точек орбиты, после чего полученные изображения попиксельно совмещаются на основе орбитальных данных и формируется интерферограмма, которая

представляет собой результат комплексного умножения радиолокационных изображений [Rosen, 2000]. Относительная фаза двух соседних пикселей на интерферограмме может быть выражена как отношение различных вкладов (1):

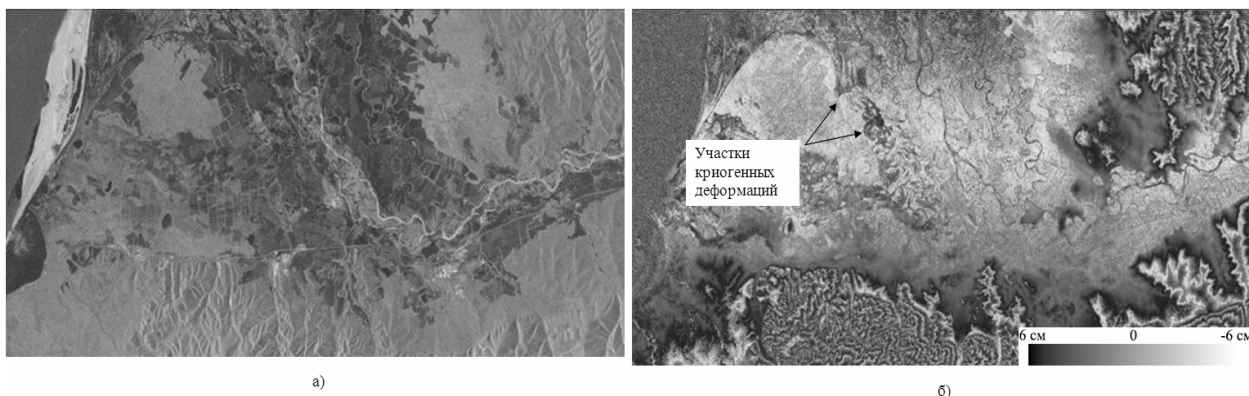
$$\Delta\psi_{\text{инт}} = \Delta\psi_{\text{плоск}} + \Delta\psi_{\text{Топо}} + \Delta\psi_{\text{смещ}} + \Delta\psi_{\text{атмосф}} + \Delta\psi_{\text{шум}} =$$

$$= \frac{4\pi B \sin\theta}{\lambda R_0 \tan\theta} + \frac{4\pi B \Delta h}{\lambda R_0 \sin\theta} + \Delta\psi_{\text{смещ}} + \Delta\psi_{\text{атмосф}} + \Delta\psi_{\text{шум}}$$

где  $\lambda$  - длина волны,  $B$  - перпендикулярная базовая линия (пространственное разделение двух орбит),  $R_0$  - расстояние от датчика до цели,  $\theta$  - местный угол падения,  $\Delta r$  и  $\Delta h$  - разница расстояний и рельефа между двумя пикселями соответственно.  $\Delta\psi_{\text{плоск}}$  - компонента плоской Земли, связанная с различиями при повторной съемке в отсутствии рельефа.  $\Delta\psi_{\text{Топо}}$  - фазовый набег за счет обзора топографии под разными углами,  $\Delta\psi_{\text{смещ}}$  - фазовый набег за счет смещения поверхности в период между съемками,  $\Delta\psi_{\text{атмосф}}$  - вклад, связанный с неоднородностями тропосферы,  $\Delta\psi_{\text{шум}}$  - вклад от остальных источников ЭМ шума. Первые два слагаемых  $\Delta\psi_{\text{плоск}}$  и  $\Delta\psi_{\text{Топо}}$  могут быть аналитически рассчитаны с помощью уточнения орбит и использования внешних цифровых моделей рельефа (ЦМР). Основным результатом дифференциальной интерферометрии [Strozzi, 2001; Bamler, 1998] является интерферограмма, из которой удалена топографическая компонента. Метод дифференциальной интерферометрии (DInSAR) заключается в обработке нескольких интерферограмм для определения или удаления различных компонент в (1) [Ferretti, 2001]. На рис. 1 показаны: а) - амплитудное изображение, т.е. значение яркости каждого пикселя радиолокационного изображения, б) - дифференциальная интерферограмма, изменение одного цикла палитры соответствует вертикальной подвижке в 12 см.

Данная работа является продолжением исследований описанных в [Чимитдоржиев]. В настоящем исследовании получены количественные значения вертикальных смещений почв, вследствие эффекта морозного пучения. Кроме того, по спектральнонам оптическим данным спутника SPOT-4, был рассчитан индекс увлажненности NDWI [Gao, 1996]. Результатом этой обработки является карта относительной влажности почв, по которой значения индекса увлажненности для тестового участка в 1,5÷2 раза выше по сравнению с другими. Также, выполнен анализ морозного пучения в зависимости от средней суточной температуры воздуха в зимний период (рис. 2).

Тестовый участок находится в окрестностях деревни Колесово, Кабанского района республики Бурятия. Участок расположен в сухопутной части Байкальской рифтовой зоны - Усть-Селенгинская депрессия, которая характеризуется интенсивной динамикой подвижек грунта.



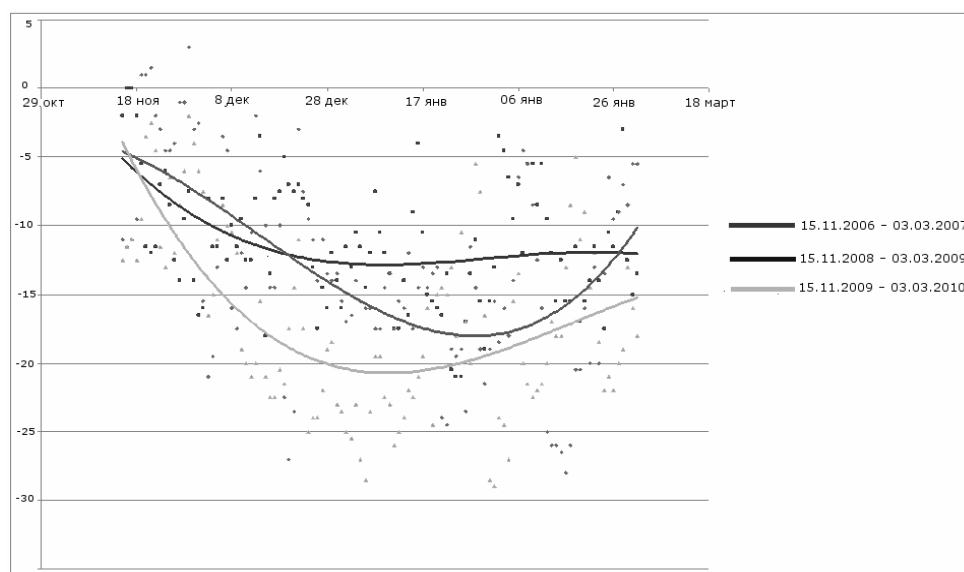
**Рис. 1.** Радиолокационное изображение: а) амплитудное изображение б) дифференциальная интерферограмма используемая для оценки криогенных деформации.

Для тестового участка были отобраны интерферометрические пары, указанные в таблице (1).

**Таблица 1.** Результаты интерферометрической обработки

Период	Величина подвижек, ΔН, см
2007.01.08-2009.01.13	+1,5
2007.01.08-2009.02.28	+11,5
2009.01.13-2009.02.28	+10
2010.01.16-2010.03.03	+8

Наименьшие величины подвижек в первый период 2007.01.08-2009.01.13 (сходные даты в разные годы) объясняется незначительным различием температурного тренда. Разница в поднятии почв в периоды 2007.01.08-2009.02.28 и 2009.01.13-2009.02.28, объясняется тем, что начальные условия (см. первую графу таб.1) для двух периодов различны, что хорошо согласуется с полученными данными. По рис.2 видно, что период 15.11.2009 – 03.03.2010 был самым холодным, однако полученные результаты интерферометрических измерений (табл. 1) демонстрирует минимальные величины деформаций. Это вероятно связано с тем, что толщина снежного покрова в этот год была больше. Что подтверждается сравнением результатов полевых измерений влажности почв в апреле-мае каждого года, в предположении, что влажность почвы после таяния снега является индикатором объема (толщины) такового в зимний период. Выше указанное позволило нам утверждать, что зимой 2010 года снежный покров был большим за анализируемые годы. Снежный покров являлся утеплителем и не давал грунту промерзнуть на большую глубину.



**Рис. 2.** График средних температур воздуха за зимний период.

Таким образом, метод РЛИ позволяет выполнить оценку вертикальных деформаций грунта вследствие криогенного распучивания и может быть использован для локализации мест, подверженных деформационным процессам. Однако при прогнозировании величины пучений необходимо учитывать множество факторов, в том числе содержание мелких фракций глины, влажность в осенний период, средняя температура по декадам, толщина снежного покрова по декадам и т.д.

### *Литература:*

1. Rosen P., Hensley S., Joughin I., Li F., Madsen S., Rodriguez E. et al. Synthetic aperture radar interferometry // Proc IEEE 88 (3). – 2000. – P. 333-382.
2. Strozzi T., Wegmüller U., Tosi L., Bitelli G. & Spreckels, V. (2001). Land subsidence monitoring with differential SAR interferometry // Photogrammetric Engineering & Remote Sensing (PE&RS). – 67(11). P. 1261-1270.
3. Bamler R., & Hartl P. Synthetic aperture radar interferometry // Inverse Problems. – 1998. – 14. – R1-R54.
4. Ferretti A, Prati C. and Rocca F. Permanent scatterers in SAR interferometry // IEEE Trans Geosciences Remote Sensing. – 2001. – 39. – P. 8-20.
5. Чимитдоржиев Т.Н., Захаров А.И., Татьков Г.И. Исследование криогенных деформаций грунта в дельте реки Селенга с помощью спутниковой РСА интерферометрии и наземного георадарного зондирования // "Исследование Земли из космоса". – № 3.
6. Gao B.G. NDWI—A normalized difference water index for remote sensing of vegetation liquid water from space // Remote Sensing of Environment. – 1996. – 58. – P. 257-266.

## **АКАДЕМИЧЕСКИЙ ГЕОПОРТАЛ «ГЕОМЕТА» КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ ИНТЕГРАЦИИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ДАННЫХ И МЕТАДАННЫХ**

Атаева О.М., Кошкарев А.В., Медведев А.А.,  
Серебряков В.А., Теймуразов К.Б.

*ВЦ РАН, Москва, kbt@intring.ru*  
*ИГ РАН, Москва, akoshkarev@yandex.ru*

Как показали ранее выполненные исследования, в учреждениях РАН накоплен большой опыт использования геоинформационных технологий, реализованы многочисленные геоинформационные проекты, созданы базы и банки пространственных данных [Кошкарев, Антипов, Батуев, Ермошин, Каракин, 2008]. Академические ресурсы пространственных данных составляют значительную часть национальных информационных ресурсов. Основным производителем пространственных данных являются учреждения геологического, геофизического, геохимического, географического и геоэкологического (природоохранного) профиля. В то же время данные рассредоточены, их использование ограничено зачастую рамками того проекта, где они созданы, затруднен или невозможен поиск существующих данных и доступ к ним, не налажен обмен ими. Причина этого – отсутствие эффективного инструмента управления пространственными данными. Современный этап развития геоинформатики предлагает такой инструмент – это инфраструктуры пространственных данных (ИПД). В приложении к интересам научно-образовательного сообщества речь идет о создании Академической инфраструктуры пространственных данных (АИПД), под которой понимается информационно-телекоммуникационная система, объединяющая распределенные ресурсы пространственных данных и результатов научных исследований, информации и знаний о Земле, ее природе, населении, хозяйстве и социокультурных аспектах территориальной организации общества, обеспечение свободного доступа к ним пользователей в среде Интернет и их многократного использования [Кошкарев, Медведев, Серебряков, 2010]. Предметная область АИПД – науки о Земле, ее технологические основы –



информационно-коммуникационные технологии, в частности геоинформационные технологии, основная целевая аудитория – научно-образовательное сообщество. АИПД может рассматриваться как один из элементов национальной информационной и телекоммуникационной инфраструктуры, задача формирования которой поставлена в «Стратегии развития информационного общества в России», утвержденной Президентом Российской Федерации В.Путиным 7 февраля 2008 г., № Пр-212, а также как составная часть будущей архитектуры Российской ИПД согласно «Концепции создания и развития инфраструктуры пространственных данных Российской Федерации», одобренной распоряжением Правительства РФ от 21 августа 2006 г. № 1177-р. [Концепция..., 2006], один из ее пилотных проектов.

Исходной технологической площадкой реализации стратегии создания АИПД служит среда геоинформационно-аналитической системы (ИАС) «ГеоМЕТА» на платформе Единого научного информационного пространства (ЕНИП) РАН, разработанная в 2008-2010 гг. Вычислительным центром им. А.А. Дородницына РАН (ВЦ РАН) [Вершинин, Серебряков, Ряховский, Дьяконов, Динь ле Дат, Шкотин, Шульга, 2008]. Одноименный геопортал системы как программное средство поддерживает функции поиска пространственных данных по метаданным и их геовизуализацию, сбор метаданных (harvesting). Предполагается создание первой очереди системы распределенных геопорталов, объединенных в единую сеть, включая ВЦ РАН (г. Москва; <http://www.geometa.ru>), Институт географии РАН (ИГ РАН, г. Москва; <http://geocnt.geonet.ru/>) и Институт водных и экологических проблем СО РАН (ИВЭП СО РАН, г. Барнаул) с перспективой подключения других узлов в будущем в соответствии с результатами инвентаризации существующих академических ресурсов пространственных метаданных. Роль интегратора информационных ресурсов, то есть, в первую очередь, пространственных метаданных и, в перспективе, – самих данных, будет играть проектируемый Центр научных данных РАН базе Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (г. Москва). Планы развития ИАС «ГеоМЕТА» предусматривают предоставление средств загрузки данных из внешних источников с возможностью (по необходимости) преобразования данных, разработку каталога прикладных схем, создание хранилища прикладных схем с возможностью поиска объектов, создание эффективной системы управления ими, включая экспериментальную базу метаданных с использованием средств подготовки, хранения, редактирования и валидации метаданных (редактора пространственных метаданных). Разработан академический профиль стандарта на содержание пространственных метаданных на основе международного стандарта ИСО 19115:2003 «Географическая информация – Метаданные» (ISO 19115:2003 «Geographic information – Metadata») [ISO 19115:2003, 2003] и его реализации в языке XML (ISO 19139:2007 «Geographic information – Metadata – XML schema implementation»). База метаданных будет содержать метаописания пространственных метаданных, различающихся пространственным охватом, масштабом (пространственным разрешением), тематикой, назначением и типом.

Приводятся примеры реализации некоторых методических подходов, технологических решений и результаты, полученные в ходе выполнения ряда научных проектов коллективами ИГ РАН, ВЦ РАН и ИВЭП СО РАН при участии других академических учреждений; в числе этих проектов «Создание пилотного сегмента распределенной среды пространственных данных и вычислительных приложений с возможностью доступа через систему порталов» программы Президиума РАН «Научные основы эффективного природопользования, развития минерально-сырьевых ресурсов, освоения новых источников природного и техногенного сырья» (2009–2011 гг.), «Создание узла интеграции пространственных метаданных как элемента Академической инфраструктуры пространственных данных на 2011 год» по программе Президиума РАН

«Информатизация», проект ОМН РАН «Разработка и реализация узла интеграции метаданных распределенного единого научного информационного пространства», проекты «Создание методологии накопления и использование пространственно распределенных данных в географических исследованиях» и «Горные регионы в условиях глобальных изменений: адаптация региональных социально-экологических систем к глобальным изменениям» Программы ОНЗ РАН «Состояние окружающей среды и прогноз ее динамики под влиянием глобальных и региональных природных и социально-экономических изменений».

Последние из двух упомянутых проектов образуют основу распределенной интегрированной информационной системы «Особо охраняемые природные территории (ООПТ) России как элемент АИПД». Реализована прикладная схема спецификации данных по ООПТ «Protected sites» [INSPIRE..., 2010] программы INSPIRE согласно Приложения I к ее Директиве [Directive..., 2007], а также, в перспективе, намечена частичная реализация связанных с ней прикладных схем «Bio-geographical regions» (Биогеографическое районирование), «Habitats and biotopes» (Местообитания и биотопы), «Species distribution» (Биологическое разнообразие), «Hydrology» (Гидрография), «Transport networks» (Транспортные сети), Relief (Цифровая модель рельефа) и подготовка базы пространственных данных по тестовым территориям из числа ООПТ РФ (национальные парки «Валдайский» и «Таганай», заповедники Алтайского края и Кавказа и другие). В частности, выполнен эксперимент по созданию локальной ИПД национального парка «Валдайский», в основу которой положены данные ГИС национального парка. Разработана концептуальная схема, в которой определены базовые характеристики и взаимосвязи между ними, необходимые для наиболее полного пространственного моделирования ООПТ в ИПД, расширенная прикладная схема на основе схемы данных INSPIRE и схема базы геоданных. В итоге решены следующие задачи: 1) выбор средства разработки базы геоданных; 2) выбор конкретного формата представления базы; 3) установление способа представления географических объектов в базе данных (растровый, векторный); 4) выбор базовых типов пространственных объектов (точки, линии, полигоны, ячейки растра); 5) наполнение базы с помощью импорта данных из шейп-файлов. Пользователю дана возможность извлечения информации из базы геоданных по запросу и картографической визуализации данных.

#### *Литература:*

Кошкарев А.В., Антипов А.Н., Батуев А.Р., Ермошин В.В., Каракин В.П. Геопорталы в составе инфраструктур пространственных данных: российские академические ресурсы и геосервисы // География и природные ресурсы. – 2008. – № 1. – С. 21-31.

Кошкарев А.В., Медведев А.А., Серебряков В.А. Интеграция пространственных данных в распределенной академической инфраструктуре // Труды Математического центра имени Н.И. Лобачевского: Лекционные материалы Девятой молодежной научной школы-конференции «Лобачевские чтения – 2010», Казань, 1 - 6 октября 2010 г.; Казан. матем. об-во. – Казань: Казан. матем. об-во. – 2010. – Т. 42. – С. 134-154.

Концепция создания и развития инфраструктуры пространственных данных Российской Федерации, одобрена распоряжением Правительства Российской Федерации № 1157-р от 21 августа 2006 г.: <http://www.gisa.ru/file/file780.doc>.

Вершинин А.В., Серебряков В.А., Ряховский В.М., Дьяконов И.А., Динь ле Дат, Шкотин А. В., Шульга Н.Ю. Создание среды интеграции распределенных источников пространственных данных и приложений // Открытое образование. – 2008. – № 4. – С. 9-16.

INSPIRE Data Specification on Protected sites – Guidelines v 3.1.0 03.05.2010: [http://inspire.jrc.ec.europa.eu/documents/Data\\_Specifications/INSPIRE\\_DataSpecification\\_PS\\_v3.1.pdf](http://inspire.jrc.ec.europa.eu/documents/Data_Specifications/INSPIRE_DataSpecification_PS_v3.1.pdf).

Directive 2007/2/EC of the European Parliament and of the Council of 14 March 2007 establishing an Infrastructure for Spatial Information in the European Community (INSPIRE): <http://eur-lex.europa.eu/JOHtml.do?uri=OJ:L:2007:108:SOM:EN:HTML>.

ISO 19115:2003 «Geographic information – Metadata»:  
[http://www.iso.org/iso/iso\\_catalogue/catalogue\\_tc/catalogue\\_detail.htm?csnumber=26020&commid=54904](http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=26020&commid=54904).

# ОПЫТ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ИНФОРМАЦИИ О ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ КАМЧАТКИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ БАЗЫ ДАННЫХ В ЦЕЛЯХ ОПТИМИЗАЦИИ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

Тетерина Н.В., Рафикова Ю.Ю.

*МГУ, Москва, rsemsu@mail.ru*

Осуществление проектов возобновляемой энергетики (ВЭ) в России помимо решения технологических и технических задач выдвигает проблемы оценки возможности и эффективности использования ВИЭ для энергообеспечения регионов. Очевидно, что при этом, с одной стороны необходим обширный массив данных по самым различным аспектам возобновляемой энергетики, который охватывает как природные ресурсы территории, так и экономические характеристики региона (инфраструктура энергетики, энергетические балансы, линии электропередач, наличие предприятий лесной, деревообрабатывающей, пищевой и других отраслей промышленности; характеристики сельскохозяйственного производства и проч.). С другой стороны, необходимо привлечь такие инструменты анализа, которые позволяли бы собирать, оперативно модернизировать и преобразовывать эти массивы данных, отображать их; путем всестороннего анализа получать на их основе обоснованные оценки и делать расчеты. В связи с комплексностью указанной проблемы, а также с известной региональной направленностью возобновляемой энергетики, становится возможным и необходимым использование инструментария геоинформационных технологий; создание географических информационных систем (ГИС) с соответствующей тематической направленностью. В этом случае успешно можно работать с большими массивами информации, используя модульность ГИС, позволяющей связывать воедино отраслевые информационные ресурсы муниципальных районов, населенных пунктов, областей, федеральных округов.

Перед нами была поставлена задача сбора, анализа и структурирования данных по геотермальным ресурсам Камчатки с точки зрения их хозяйственного использования. Для подготовки базы данных, подробной характеристики потенциала системы геотермальных месторождений Камчатки были собраны, проанализированы и систематизированы фондовые материалы, значительная часть которых была использована для построения тематических карт и проведения анализа возможности энергоснабжения на основе геотермальных месторождений выделенного района Камчатского края – Усть-Большерецкого. Также использовались карты полезных ископаемых и пояснительные материалы (пояснительные записки) к ним. Например, для Камчатского края основными картографическими источниками данных выступали:

- Карта полезных ископаемых Камчатской области. Масштаб 1:500000// Под редакцией Ивановой Г.Ф., Котельниковой И.В., Пежемской Н.П. 2007;

- Карта термоминеральных источников и геотермальных ресурсов Камчатки. Масштаб 1:1500000// Коллектив авторов. П-Камчатский: Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 2006 и др.

Оценка геотермальных ресурсов является не простым расчётом ресурсной базы на данной площади, а требует оценки той части ресурсной базы, которая может быть добыта при определённых экономических условиях. Следовательно, оценка геотермальных ресурсов зависит от множества факторов, которые можно сгруппировать следующим образом:

- геологические и физические факторы, включающие: распределение температур и удельной теплоёмкости пород; общую и эффективную пористость; проницаемость; схему циркуляции флюидов; флюидные фазы (пар или вода); глубина резервуара;

- технологические факторы, включающие буровые технологии; метод извлечения геотермальной энергии (посредством природных флюидов (теплоносителей), или за счёт термогидравлических контуров); способ конверсии тепловой энергии в электрическую; факторы, связанные с прямым использованием тепла; возможность многоцелевого использования извлечённых флюидов; методы удаления отработанных газов и воды;

- экономические факторы, включая себестоимость тепловой и электрической энергии, полученной при эксплуатации месторождения; стоимость различных элементов системы утилизации отходов производства энергии; экономическая эффективность многоцелевых проектов геотермальной энергетики; себестоимость заменяемого энергоносителя; капитальные затраты;

- общие факторы, включающие законодательное регулирование; возможность использования других местных энергоресурсов; национальная и региональная энергетическая политика; социальные факторы; экологические ограничения.

Наиболее значимыми обобщающими работами по современной геотермальной энергетике России, в том числе по ресурсной базе, являются труды О.А. Поварова и Г.В. Томарова [Поваров, Томаров, 2006]. Тема районирования территории России по объемам запасов геотермальных ресурсов разработана Белоусовым В.И. в труде "Геотермальные ресурсы" [Белоусов, Постников, Мельников, Белоусова, 2005]. В ней, в частности, приведён подробный обзор методов оценки потенциала геотермальных ресурсов.

В монографии "Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии" рассмотрены условия формирования различных видов геотермальных источников, методы оценки их запасов; физико-химические свойства термальных вод северокавказского региона, научно-технические проблемы освоения геотермальных ресурсов [Алхасов, 2008]. Особое внимание уделяется прогнозным ресурсам геотермальных месторождений в перспективных регионах России. Также подробно освещается тема применения различных технологий использования геотермальных ресурсов в хозяйственной деятельности.

В 1972 году был выпущен труд "Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки", который весьма полно отражает широкий круг вопросов использования геотермальных ресурсов Камчатки, как региона РФ, наиболее богатого и освоенного с точки зрения использования геотермальных месторождений [Сугробов, 1976]. Вопросы геохимии термальных ресурсов РФ основательно рассмотрены в монографии "Геохимия термальных вод областей современного вулканизма" [Кононов, 1983]. Результаты изучения бальнеологических характеристик камчатских термальных вод отражены в работе "Камчатка – край лечебный" [Лодис, Семенов, 1993]. Широкий спектр результатов экспедиционных исследований представлен в трудах Пийпа Б.И [Пийп, 1937].

На основе вышеперечисленных и фондовых материалов были подготовлены таблицы, отражающие различные аспекты и характеристики геотермальных месторождений Камчатки. Эти таблицы рассматривались как основа базы данных, позволяющей проводить анализ возможностей комплексного использования геотермальных ресурсов территории. При этом важным для целей рационального природопользования представлялось, с одной стороны, именно комплексность такого использования, а с другой стороны, преодоление возможного конфликта природопользования в связи с наличием на территории Камчатки значительного количества ООПТ. В результате нами была выбрана следующая структура представления исходного материала.

1. *Особенности расположения геотермального месторождения*

1. Координаты месторождения

2. Положение геотермального месторождения в рамках административного деления территории

3. Положение геотермального месторождения относительно особо охраняемых природных территорий

4. Принадлежность месторождения определенной геотермальной провинции
  5. Высота месторождения над уровнем моря
- II. *Энергетические характеристики месторождений*
1. Классификация месторождений по температуре (низко-, средне- и высокопотенциальные)
  2. Суммарный дебит скважин месторождения
  3. Максимальная температура на выходе вод из скважины
  4. Прогнозные параметры потенциальных ресурсов (объема) термальных вод
  5. Прогнозные параметры температуры термальной воды на глубине
- III. *Геохимические характеристики месторождений*
1. Количество проявлений (источников) месторождения и характеристики их истечения
  2. Минерализация, классификация по минерализации
  3. Величина pH и классификация по pH
  4. Бальнеологические характеристики вод
- IV. *Характеристики функционирования месторождений*
1. Направления современного использования (или отсутствие использования)
  2. Уровень и особенности подготовленности и использования (или предполагаемого использования) месторождения

При обосновании выбранного способа структурирования данных очевидным являлась необходимость обозначения положения месторождений как относительно административных границ районов, так и относительно территорий ООПТ. Следует отметить трудности определения точного географического положения месторождений (координаты) вследствие нескольких факторов, в частности, неточности координат, указанных в некоторых исходных материалах, режима ограниченного доступа к данным по координатам таких объектов и проч. Эта задача была решена комплексно как путем оцифровывания имеющихся различных тематических карт, так и путем анализа описаний месторождений.

Для целей исследований, безусловно, необходимым являлось представление данных о термических и – шире – энергетических характеристиках геотермальных месторождений. Эти данные позволили сделать предварительные оценки о возможном направлении энергетического использования месторождений (для получения тепловой или электрической энергии). Геохимические характеристики месторождений позволили также оценить как особенности их предполагаемой эксплуатации (в части проблем, связанных с коррозией), так и бальнеологическую значимость месторождений.

Весьма важными в рамках данного исследования являлись собранные и структурированные материалы о подготовленности месторождений к эксплуатации, современном использовании и перспективных областях эксплуатации.

Структурированные по этой схеме данные были представлены в виде Excel-таблиц. В силу недостаточности исходных данных этот массив требует дальнейшего пополнения и конкретизации, однако позволяет уже на данном этапе проводить первичный тематический анализ и представлять данные в наглядном картографическом виде. На основе полученных и структурированных материалов с использованием программы MapInfo были подготовлены карты расположения геотермальных месторождений Камчатки и их значимых характеристик.

В настоящее время в связи с энергетическими и социально-экономическими проблемами Камчатки все более значимой становится комплексное использование местных ресурсов, из которых наиболее перспективными для целей энергетики и бальнеологии являются геотермальные. Поэтому необходимым является сбор и систематизация накопленных данных не только с позиций геологии; становится необходимым изучение

возможностей использования геотермальных ресурсов с учетом сложившейся системы природопользования на Камчатке (в том числе с учетом структуры энергосистемы, потребления энергии и др.). В работе был собран, проанализирован и структурирован обширный материал комплексного изучения геотермальных ресурсов Камчатки, отражающий геологические, физико-химические, энергетические и другие характеристики. Полученные данные послужили основой для проведенного анализа возможностей энергообеспечения Усть-Большерецкого района Камчатского края на основе использования геотермальных ресурсов.

#### *Литература:*

- Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2008. – 376 с.
- Геотермальные ресурсы. Белоусов В.И., Постников А.И., Мельников Д.В., Белоусова С.П. учебно-методические пособие. – Петропавловск-Камчатский: Издательство КГПУ. – 2005. – 105 с.
- Геохимия термальных вод областей современного вулканизма / В. И. Кононов. – М.: Наука. – 1983. – 216 с.
- Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки / отв. ред. В. М. Сугробов. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР. – 1976. – 284 с.
- Лодис Ф.А., Семенов В.И. Камчатка – край лечебный. – Петропавловск-Камчатский: Дальневост. кн. изд-во. – 1993. – 152 с.
- Пийп Б. И. Термальные ключи Камчатки // Тр. СОПС АН СССР. Сер. Камчатская. – М.; Л.: Изд-во АН СССР. – 1937. – вып. 2. – 268 с.
- Поваров О.А., Томаров Г.В. Развитие геотермальной энергетики в России и за рубежом. // Теплоэнергетика. – 2006. – № 3.– С. 2-10.

## **ФОРМИРОВАНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ ПО КОМПЛЕКСУ АРХИВНЫХ КАРТ ГУБЕРНИЙ И ТЕРРИТОРИЙ РОССИИ XIX В. <sup>1</sup>**

Щекотилов В.Г., Бугрова Н.И., Щекотилова М.В.

*Общество «Знание» России, г.Тверь, globus-t@yandex.ru*

В настоящее время, когда для широких слоев населения становятся доступны глобальные информационные ресурсы, возрастает важность наличия среди них достоверных данных, отражающих богатейшее историко-культурное наследие России. Особое значение это приобретает применительно к образованию, патриотическому воспитанию и просвещению молодежи, которая зачастую использует информационные ресурсы сомнительного в различных аспектах содержания.

В условиях динамичного развития информационных технологий становится актуально создание новых форм информационных ресурсов. К таким формам можно отнести электронные атласы с рестроспективами географических карт региона,

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РГНФ и администрации Тверской области в рамках гранта № 11-11-69008а/Ц «Разработка метода комплексирования межрегиональной детальной картографической и пространственной архивной информации XIXв. на примере губерний «межстоличного» региона: Московской, Санкт-Петербургской, Тверской, Новгородской, в форме печатных и автоматизированных информационных ресурсов».

автоматизированные списки населенных мест и т.п.

Архивные карты [Берлянт, 2005] XIX в. представляют собой объемный пласт историко-географической информации, которая до настоящего времени не находит достойного использования в учебной, исследовательской и просветительской сферах. Наряду с этим многолистные крупномасштабные архивные карты губерний и территорий XIX века и сопутствующая пространственная информация являются уникальным (даже по современным меркам) объемным источником информации.

Архивные карты являются составной частью историко-культурного наследия России по следующим причинам:

- любая географическая карта изначально является картографическим произведением;

- детальнейшее изображение местности по состоянию на XIX век с отображением населенных мест с числом дворов и жителей от одного, зачастую цветное исполнение делает такие карты информационно-насыщенным архивным документом;

- значительные территории, отраженные на крупномасштабных картах России XIX века, сейчас относятся к независимым государствам: Эстония, Латвия, Литва, Польша, Румыния и т.д. что придает межгосударственный аспект данной форме историко-культурного наследия;

- на крупномасштабных картах обычно показано расположение большого числа историко-культурных объектов: усадьбы, религиозные объекты и т.п.

Наиболее ярким представителем среди крупномасштабных карт XIX века являются одно- (1:42 000) и двухверстные (1:84 000) топографические межевые карты, созданные под руководством А.И. Мендта в 1847-1866 гг. на 8 губерний: Тверскую, Рязанскую, Тамбовскую, Владимирскую, Ярославскую, Симбирскую, Нижегородскую, Пензенскую [Щекотилов, 2010].

К настоящему времени на основе авторских методик произведена апробация формирования значительных объемов информационных ресурсов (электронных и в форме макетов печатных изданий) по крупномасштабным архивным картам.

В процессе компьютерной обработки архивных карт в качестве информационных ресурсов формируются:

- макеты карт-схем от обзорных на административные образования и межрегиональные до детальных на поселения и значимые территории;

- книжные атласы с согласованием отображения фрагментов архивной карты с современными картографическими изданиями и космическими снимками;

- электронные атласы с ретроспективами современных и архивных карт с добавлением закоординированной гипертекстовой и мультимедийной информации;

- интернет-ресурсы архивных карт с возможностью их комплексирования с современными картографическими сервисами.

В частности сформированы следующие информационные ресурсы:

- топографические межевые карты съемки А.И. Мендта на Тверскую, Владимирскую, Нижегородскую губернии;

- военно-топографические карты Санкт-Петербургской, Московской, Новгородской, Псковской, Смоленской и частей Тульской, Калужской, Орловской губерний.

Историко-географические исследования обязательно должны учитывать современное административное деление на субъекты Федерации, которое значительно отличается от деления на губернии в XIX в. Так, при проведении исследований на современной территории Тверской области пришлось привлекать картографический материал и списки населенных мест Тверской и сопредельных губерний: Московской, Смоленской, Витебской, Псковской, Новгородской, Владимирской.

Под территорией «межстоличного» региона (пространства) понимается территория Московской, Тверской, Новгородской и Ленинградской областей. Оперирование территориями областей, а не губерний объясняется стремлением получить результаты, которые можно использовать при решении образовательных, просветительских и исследовательских задач с учетом современного административного деления.

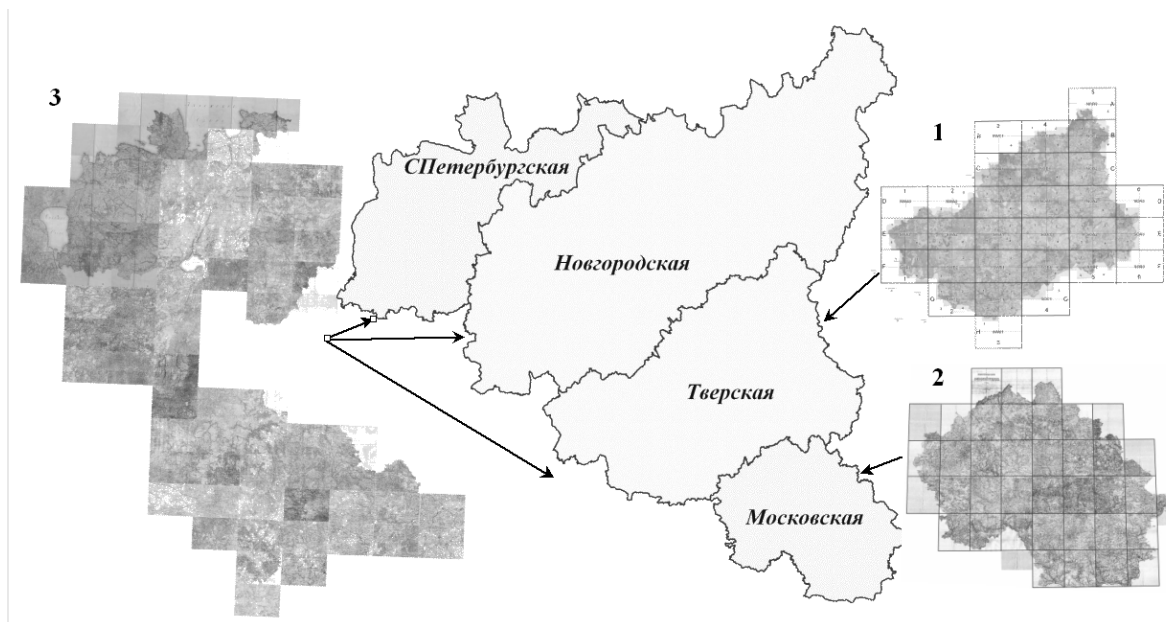
Актуальность формирования информационных ресурсов архивных карт именно для «межстоличного» региона обусловлена рядом факторов:

- особым местом губерний региона в истории и становлении крупномасштабного картографирования в XIX в.;

- объемом, исторической и практической значимостью информации в архивных картах уровня отдельной губернии и высоким уровнем художественного оформления;

- достаточным многообразием состава архивных карт, наличием нескольких вариантов однородного покрытия мелкомасштабными картами и отсутствием однородного покрытия крупномасштабными картами;

- большим пространственным охватом при проведении межрегиональных исследований с применением архивных карт.



**Рис. 1.** Схема использования крупномасштабных карт «межстоличного» региона (1 – двухверстная Тверской; 2 – двухверстная Московской; 3 – трехверстная С.Петербургской, Новгородской, Псковской, Смоленской)

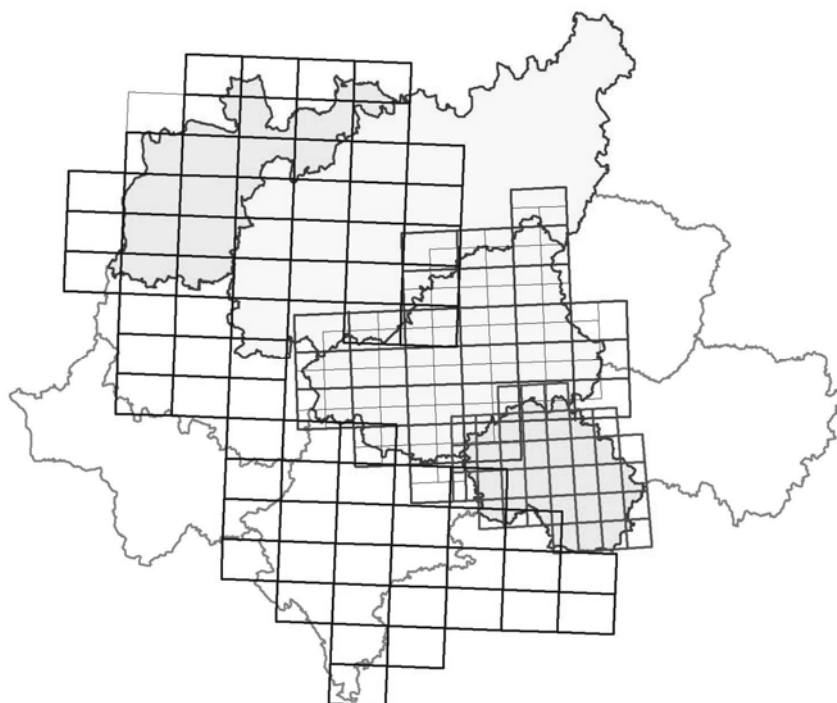
При решении задач формирования информационного ресурса применены оригинальные методики формирования электронных информационных моделей архивных крупномасштабных карт, позволяющие не только решать частные локальные задачи, но и переходить к обобщенным унифицированным региональным и межрегиональным решениям. Так создана электронная информационная модель двухверстной топографической межевой карты Тверской губернии 1853 г. издания, которая фактически служит основой для комплексирования разномасштабных карт региона. Проведена также апробация разработанных методик для крупномасштабных карт Московской (двухверстной военно-топографической), Санкт-Петербургской (одно-верстной), Новгородской (трехверстной военно-топографической) губерний.



На рис. 1 приведена схема, где показаны границы губерний «межстоличного» региона а также миниатюры объединений листов крупномасштабных карт губерний (Тверской и Московской) и территории (Смоленской, Псковской, Новгородской, Санкт-Петербургской и т.д.).

На рис. 2 представлена схема эквидистантных систем листов крупномасштабных карт на территорию «межстоличного» региона, которая иллюстрирует расположение, размеры, взаимный наклон и соотношение размеров листов карт используемых карт.

Приведенные на рис. 1 информационные модели крупномасштабных карт Тверской, Московской, Санкт-Петербургской, Новгородской губерний включены в состав созданного электронного атласа. Данные карты размещены также для общего пользования в Интернете. В частности, адаптирован доступ к ним через свободно - распространяемую программу «САС. Планета» [sasgis.ru, 2011], которая позволяет производить навигацию и формирование пользовательских векторных слоев с применением как архивных карт, так и современных карт и космических снимков ресурсов «Google Maps», «DigitalGlobe», «Космоснимки», «Яндекс.карты», «Yahoo Maps», «VirtualEarth» и др.



**Рис. 2.** Схема листов крупномасштабных карт «межстоличного» региона на Московскую, Тверскую, Новгородскую и Санкт-Петербургскую губернии

При формировании информационного ресурса по архивным картам были решены следующие частные задачи:

- собственно формирование растровых электронных карт для исследований – современных и архивных (как обзорных, так и крупномасштабных);
- разработка методики формирования векторных карт административных границ (губерний, уездов, волостей, областей, районов, сельских поселений);
- собственно формирование векторных карт границ;
- качественный анализ характера соотношения границ современных областей и губерний по состоянию на XIX в.

Данные информационные ресурсы направлены на популяризацию историко-культурного наследия России, для использования их в учебном процессе по направлениям

история, краеведение, география, а также для проведения научных исследований и территориального планирования.

*Литература:*

- Берлянт А. М.* Картографический словарь. – М.: Научный мир. – 2005. – 424 с.  
Методы обработки и совместного представления архивных и современных карт. Параллель Менде: Статьи и материалы / под ред. Щекотилова В.Г. – Тверь: Изд-во М. Батасовой. – 2010. – 160 с.  
Информирование об использовании адаптаций архивных карт, размещенных в интернете, через программу САС. Планета [Электронный ресурс] // – Режим доступа: <http://sasgis.ru/forum/viewforum.php?f=45> – 22.04.2011 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ, МЕТАМОРФИЧЕСКИХ И ОСАДОЧНЫХ ПОРОД</b> .....	4
АБРАМОВ В.В. <b>ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦАХ НИЖНЕТИМСКОЙ ПОДСВИТЫ КМА (ЦЕНТРАЛЬНАЯ РОССИЯ)</b> .....	4
АВДЕЕНКО А.С., ДУБИНИНА Е.О., НОСОВА А.А. <b>ИЗОТОПНО-КИСЛОРОДНАЯ ГЕОТЕРМОМЕТРИЯ ЭЛЬДЖУРТИНСКИХ ГРАНИТОВ</b> .....	7
АНДРЮЩЕНКО С.В., ВОРОНЦОВ А.А. <b>ГЕОХИМИЯ ВУЛКАНИТОВ УДИНО-ВИТИМСКОГО СЕКТОРА ЗАПАДНО-ЗАБАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ ОБЛАСТИ</b> .....	11
АСОЧАКОВА Е.М., АНОШКИНА Ю.В. <b>РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ООЛИТОВЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ БАКЧАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)</b> .....	14
АФОНИН И.В. <b>ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КЛИНОФОРМНОГО АЧИМОВСКОГО КОМПЛЕКСА (УРЕНГОЙСКИЙ РАЙОН)</b> .....	18
БАНЕВА Н.Н. <b>ПЕТРО- И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЩЕЛОЧНЫХ УЛЬТРАМАФИТОВ ЮГО- ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ИЛЬМЕНСКИХ ГОР (ЮЖНЫЙ УРАЛ)</b> .....	22
БЕЛЯЕВ В.А. <b>ГЕОХИМИЯ АРХЕЙСКИХ ТОНАЛИТОВЫХ ГНЕЙСОВ БАЙДАРИКСКОГО БЛОКА (ЦЕНТРАЛЬНАЯ МОНГОЛИЯ)</b> .....	26
БЕНЕДЮК Ю.П. <b>ИНДИКАТОРНЫЕ ПРИЗНАКИ ОКСИДНО-РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД КАК КРИТЕРИЙ РУДОНОСНОСТИ И ФОРМАЦИОННОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ</b> .....	30
БЕРЗИН С.В., ИВАНОВ К.С. <b>ПЕТРОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ДОЛЕРИТОВЫХ ДАЕК ПОЛЕВСКОГО СЕГМЕНТА ТАГИЛО-МАГНИТОГОРСКОЙ ЗОНЫ СРЕДНЕГО УРАЛА</b> .....	34
БОРОВКОВ Н. В. <b>ПРОКСЕНИТОВЫЕ КСЕНОЛИТЫ ЧЕРНОЙ СЕРИИ ИЗ ВУЛКАНОВ ШПИЦБЕРГЕНА – СВИДЕТЕЛЬСТВО ЭВОЛЮЦИИ ПЕРВИЧНЫХ РАСПЛАВОВ В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ</b> .....	37
БУДЯК А.Е., БРЮХАНОВА Н.Н., ВОЛКОВА М.Г. <b>ФОРМИРОВАНИЕ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ НЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАЙКАЛЬСКОЙ ГОРНОЙ ОБЛАСТИ</b> .....	41
БУРЦЕВА М.В., ДОРОШКЕВИЧ А.Г., РИПП Г.С. <b>ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД ОШУРКОВСКОГО ГАББРО-СИЕНИТОВОГО МАССИВА</b> .....	45
ГОРЛАЧЕВА Н.В. <b>ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГРАНИТОИДОВ О. ОЛЬХОН (ШАРАНУРСКИЙ КОМПЛЕКС)</b> .....	49
ГРЕБНЕВ Р.А. <b>ГЕОХИМИЯ ОСНОВНЫХ ПОРОД ПЛАТИНОНОСНОГО МАССИВА ВУРЭЧУАЙВЕНЧ (МОНЧЕГОРСКИЙ КОМПЛЕКС, МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТЬ)</b> .....	53
ЕЛБАЕВ А.Л. <b>ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПЕТРОГЕНЕЗИС РАННЕОРДОВИКСКИХ ГРАНИТОИДОВ ДЖИДИНСКОЙ ЗОНЫ (ЮГО-ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)</b> .....	57
ИЛЬИНА Н.Н. <b>ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД ИРГАЙНСКОЙ СВИТЫ И ОЛЕКМИНСКОГО ГРАНИТОИДНОГО КОМПЛЕКСА ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ</b> .....	61
КАЛАШНИКОВА Т.В. <b>СУЩЕСТВУЮЩИЕ ОЦЕНКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ УДАЧНАЯ-ВОСТОЧНАЯ</b> .....	64

Левицкий И.В. <b>НЕОАРХЕЙСКИЕ И ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИЕ МЕТАВУЛКАНИТЫ ГРАНУЛИТОВОЙ ФАЦИИ В ШАРЫЖАЛГАЙСКОМ КОМПЛЕКСЕ ПРИСАЯНСКОГО ВЫСТУПА ФУНДАМЕНТА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ</b> .....	68
Лобова Е.В. <b>СРАВНЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАГИОКЛАЗОВЫХ ГРАНИТОИДОВ АВЕРИНСКОГО И РЕФТИНСКОГО КОМПЛЕКСОВ (ВОСТОЧНАЯ ЗОНА СРЕДНЕГО УРАЛА)</b> .....	73
Мельник А.Е., Березин А.В. <b>РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЕ В ПИРОКСЕНАХ И АМФИБОЛАХ ИЗ ЭКЛОГИТОВ С-3 ЧАСТИ БЕЛОМОРСКОГО ПОДВИЖНОГО ПОЯСА</b> .....	76
Николаева В.М., Королев Э.А., Шиловский О.П., Хамадиев Р.Х. <b>СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПИРИТОВЫХ КОНКРЕЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК СЕДИМЕНТАЦИИ СРЕДНЕРУССКОГО ПАЛЕОМОЯ</b> .....	79
Радомская Т.А. <b>ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УЛЬТРАБАЗИТ БАЗИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КАНСКОГО БЛОКА (В. САЯН)</b> .....	83
Сасим С.А. <b>ГЕОХИМИЯ ТРАХИБАЗАЛЬТ-РИОЛИТОВОЙ АССОЦИАЦИИ АЛЕКСАНДРОВО-ЗАВОДСКОЙ ВПАДИНЫ (ЮГО-ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)</b> .....	87
Семенова Ю.В. <b>ЛИТОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАОСАДОЧНЫХ ПОРОД ТУКУРИНГРА-ДЖАГДИНСКОГО ТЕРРЕЙНА АККРЕЦИОННОГО КОМПЛЕКСА МОНГОЛО-ОХОТСКОГО ПОЯСА</b> .....	91
Ситникова В.С. <b>ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВУЛКАНИТОВ ЕРАВНИНСКОЙ ВУЛКАНОТЕКТОНИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ УДИНО-ВИТИМСКОЙ ЗОНЫ ПАЛЕОЗОИД (ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)</b> .....	94
Хромов А.А. <b>МИНЕРАЛОГО - ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕЛАНОКРАТОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ГРАНИТОИДАХ УЛЕКЧИНСКОГО ПЛУТОНА (ЮГО-ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)</b> .....	97
Чебыкин Е.П., Воднева Е.Н., Степанова О.Г., Рахматуллина К.Т. <b>ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ РАСТВОРЁННОГО УРАНА И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ РЕЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИТОКОВ С СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО БЕРЕГА ОЗ. БАЙКАЛ</b> .....	100
Черемазова Е.В. <b>ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОИСКОВ В ФИНЛЯНДИИ</b> .....	104
Эсенкулова С.А. <b>ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ КИМБЕРЛИТОВ ТРУБКИ ОБНАЖЕННАЯ</b> .....	108

## **ГЕОХИМИЯ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ** .....

Бадмацыренова Р.А. <b>МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТАНОМАГNETИТ-ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ, РОССИЯ</b> .....	112
Вэнь Ц., Баданина Е.В., Чжоу Ц. <b>МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИЧУНЬ В ЮГО-ВОСТОЧНОМ КИТАЕ</b> .....	115
Макшаков А.С. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КРУПНЫХ РЕЧНЫХ ДОЛИН В УСЛОВИЯХ ЗОН КРИОЛИТОГЕНЕЗА (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)</b> .....	117
Романова А. С., Будяк А. Е. <b>УГЛЕРОДИСТОЕ ВЕЩЕСТВО РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ</b> .....	121
Сенина А.Д., Баданина Е.В. <b>ПОВЕДЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАНАТАХ ИЗ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ ХАНГИЛАЙСКОГО РУДНОГО УЗЛА В ВОСТОЧНОМ ЗАБАЙКАЛЬЕ</b> .....	124

Солдатова Е.А. <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОНОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В ВОДАХ ТОМЬ-ЯЙСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ</b> .....	126
Третьякова П.Г. <b>СОСТАВ И РУДОНОСНОСТЬ МАГМАТОГЕННЫХ СУЛЬФАТНЫХ ФЛЮИДОВ ИНАГЛИНСКОГО МАССИВА (АЛДАНСКИЙ ЩИТ) ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В ХРОМДИОПСИДЕ И АМФИБОЛАХ</b> .....	130
<b>ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ</b> .....	134
Абрамова В.А. <b>НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД</b> .....	134
Акимова М.С. <b>ВЛИЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ГОРОДА АНГАРСКА (ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ) НА СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ</b> .....	136
Алиева В.И. <b>ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХЛОРА И НАТРИЯ В ВОДЕ Р. АНГАРА В РАЙОНЕ Г. УСОЛЬЕ-СИБИРСКОЕ</b> .....	139
Бутаков Е.В. <b>МЕТАЛЛЫ В ГУМУСОВОМ ВЕЩЕСТВЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА</b> .....	143
Воронцова О.Н., Кокрятская Н.М. <b>ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА В ДОННЫХ ОСАДКАХ МАЛЫХ ВОДОЕМОВ КЕНОЗЕРСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА (АРХАНГЕЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ)</b> .....	147
Глязнецова Ю.С., Тимофеев А.А. <b>ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД ПРИ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТ ПО НЕЙТРАЛИЗАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ</b> .....	148
Гордеева О.Н., Рязанцева О.С. <b>ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РТУТИ В ПОЧВАХ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ ПРИАНГАРЬЯ</b> .....	152
Грицко П.П. <b>СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛОЩАДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА И ТОРИЯ В ПОЧВАХ И ПОЧВОГРУНТАХ Г. ИРКУТСКА И ЕГО ОКРУЖЕНИЯ</b> .....	156
Загоруйко Н.А., Алиева В.И. <b>РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА В ВОДАХ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА</b> .....	159
Иваненко А.С. <b>ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЕНЁВСКО-ТАРУССКОГО ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТА МАЛОЯРОСЛАВЕЦКОГО РАЙОНА КАЛУЖСКОЙ ОБЛАСТИ</b> .....	163
Комлева Елена <b>ПЕРСПЕКТИВА МЕЖДУНАРОДНОГО ГЕОЯДЕРНОГО АЛЬЯНСА НА БАЗЕ РОСАТОМА И НОРНИКЕЛЯ</b> .....	166
Копотева Т.Н., Федорова В.А. <b>АТМОСФЕРНЫЕ ВЫПАДЕНИЯ <math>\text{HCO}_3^-</math> В МЕЖДУРЕЧЬЕ РР. ПЕЧОРА И СЕВЕРНАЯ ДВИНА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РЕЧНОЙ СТОК</b> .....	169
Корнев Е. Б. <b>ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ВЕНЁВСКО-ТАРУССКОГО ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТА МЕДЫНСКОГО РАЙОНА КАЛУЖСКОЙ ОБЛАСТИ</b> .....	171
Ляпина Е.Е. <b>ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ТОРФЯНЫХ ЗАЛЕЖАХ БОЛЬШОГО ВАСЮГАНСКОГО БОЛОТА</b> .....	174
Манасыпов Р.М. <b>РАСТВОРЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД В ВОДАХ ТЕРМОКАРСТОВЫХ ОЗЕР ЗАПАДНОЙ СИБИРИ</b> .....	179
Масленникова А. В., Дерягин В. В. <b>ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ ГОЛОЦЕНОВОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА НА УРАЛЕ</b> .....	181
Минликаева О.В. <b>МИГРАЦИЯ ФОРМИАТ-, АЦЕТАТ - И ОКСАЛАТ-ИОНОВ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ</b> .....	185

Пшенникова Н.А. <b>ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В СОЛЕННЫХ ОЗЕРАХ БАРГУЗИНСКОЙ ВПАДИНЫ (ОПЫТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ)</b> .....	187
РОМАНОВА А.А. <b>ИЗУЧЕНИЕ ЭМАНИРОВАНИЯ РАДОНА ИЗ ГРАВИЯ В РАСТВОРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ</b> .....	190
Рязанцева О.С., Загоруйко Н.А. <b>ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДЫ НЕКОТОРЫХ РЕК ПРИБАЙКАЛЬЯ</b> .....	191
Солодухина М.А. <b>МЫШЬЯК В КОМПОНЕНТАХ ЛАНДШАФТА ПРИРОДНОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ АНОМАЛИИ ЗАБАЙКАЛЬСКОГО КРАЯ (НА ПРИМЕРЕ ШЕРЛОВОГОРСКОГО ГОРНОРУДНОГО РАЙОНА)</b> .....	195
Степанов И.С. <b>ЦЕНТРЫ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЛЕДОВ ДРЕВНЕГО ЖЕЛЕЗОДЕЛАТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ЗАПАДНОМ ПРИБАЙКАЛЬЕ</b> .....	199
Титова К.В. <b>РЕАКЦИОННОСПОСОБНОЕ ЖЕЛЕЗО В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ ОЗЕР АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ (ОЗЕРО МАСЕЛЬГСКОЕ, КЕНОЗЕРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПАРК)</b> .....	203
Халбаев В.Л. <b>ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И ПОЧВОГРУНТАХ г. ИРКУТСКА</b> .....	205
Шергина О.В. <b>БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ «ПОЧВА-РАСТЕНИЕ» НА УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЯХ ПРИАНГАРЬЯ</b> .....	209
Штельмах С.И. <b>НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОТЛОЖЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГО-ГЕНЕТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ В РАЙОНЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО СКЛОНА ХРЕБТА СИХОТЭ-АЛИНЬ (ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ, ДОЛИНА Р. СООЛИ)</b> .....	213
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ И ФИЗИКА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b> .....	217
Васильева Е.В., Санжиев Г.Д., Васильев В.И. <b>ПОВЕДЕНИЕ ПОРОВОГО ФЛЮИДА НА ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ ПЛАСТИЧНО- ХРУПКОГО ПЕРЕХОДА ЛИТОСФЕРЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЧИСЛЕННОГО ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ</b> .....	217
Мамонтова С.Г. <b>ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА ПОДГОТОВКИ ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА</b> .....	221
Мухетдинова А.В. <b>МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ХИМИКО- АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ</b> .....	225
Пресняков Р.В. <b>ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ЭФФЕКТИВНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СЕГРЕГАЦИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ В КРЕМНИИ</b> .....	229
Сизова Т. Ю. <b>ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ <math>SRF_2</math>, АКТИВИРОВАННЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ</b> .....	232
Шендрик Р. Ю. <b>ПЕРЕНОС ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ <math>PR^{3+}</math> ПРИ РЕНТГЕНОВСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ</b> .....	233
<b>АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГЕОХИМИИ</b> .....	234
Аношкина Ю.В., Асочакова Е.М. <b>ОПТИМИЗАЦИЯ ИСП-МС ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОЗАРЯДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОДАХ</b> .....	234
Баранова А.Н. <b>ВЫСОКОТОЧНЫЙ МЕТОД МС-ИСП-МС ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИЗУЧЕНИЮ ПРИРОДНЫХ ВАРИАЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОТНОШЕНИЯ <math>^{238}U/^{235}U</math></b> .....	238

Бусько А.Е., Шабанова Е.В. <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ Au, Ag, Pt И Pd СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫМ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД, РУД И МИНЕРАЛОВ</b> .....	241
Гильмутдинов Р.Р., Гаврилова Ю.А. <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ ICP-MS</b> .....	245
Игуменцева М.А. <b>ГРАНУЛИРОВАННЫЙ КВАРЦ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОГО УРАЛА</b> .....	246
Иконникова Т.А. <b>ИЗОТОПНО-КИСЛОРОДНАЯ СИСТЕМАТИКА ЖИЛЬНОГО КВАРЦА И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ: ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ФТОРИРОВАНИЯ С ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ</b> .....	247
Ильяшенко Н.В., Диханов Е.Н., Ефименко С.А., Тэн В.И. <b>РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОБ НА РЕНИЙ И ГЕРМАНИЙ НА СПЕКТРОМЕТРЕ РЛП-21Т</b> .....	251
Лебедева С.М., Еремышев В.Е. <b>МИКРОНЕОДНОРОДНОЕ СТРОЕНИЕ ОКЕАНИЧЕСКИХ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ: ДАННЫЕ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, ИК ФУРЬЕ И КР МИКРОСПЕКТРОМЕТРИИ</b> .....	255
Мишагина Е.Е., Зайцева А.С., Буинова С.В. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К БЛАГОРОДНЫМ МЕТАЛЛАМ</b> .....	259
Мысовская И.Н., Смирнова Е.В. <b>ИСП-МС ДАННЫЕ ПО СОДЕРЖАНИЮ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТНОМ ОБРАЗЦЕ УЛЬТРАОСНОВНОГО СОСТАВА СДУ-1</b> .....	261
Чубаров В.М. <b>РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА В МИНЕРАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ</b> .....	266
Штенберг М.В. <b>ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В КВАРЦЕ ЮЖНОГО И СРЕДНЕГО УРАЛА</b> .....	270
<b>ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ГЕОЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И ГЕОГРАФИИ</b> .....	275
Абакумова В.Ю. <b>ПРИМЕНЕНИЕ ГИС-ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ РЕЧНОГО СТОКА</b> .....	275
Алмаз Я.А. <b>СИСТЕМАТИЗАЦИЯ И СТРУКТУРИРОВАНИЕ WEB-ПОРТАЛА</b> .....	278
Бочнева А.А. <b>ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ БАЗЫ ДАННЫХ ТИПОМОРФНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ ТИТАН-ЦИРКОНИЕВЫХ РОССЫПЕЙ НА ОСНОВЕ МИКРОПАЛЕОФАЦИАЛЬНОГО АНАЛИЗА</b> .....	283
Быков М.Е., Чимитдоржиев Т.Н., Захаров А.И. <b>КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА МОРОЗНОГО ПУЧЕНИЯ ПОЧВЫ ПО ДАННЫМ РАДАРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ</b> .....	285
Атаева О.М., Кошкарёв А.В., Медведев А.А., Серебряков В.А., Теймуразов К.Б. <b>АКАДЕМИЧЕСКИЙ ГЕОПОРТАЛ «ГЕОМЕТА» КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ ИНТЕГРАЦИИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ДАННЫХ И МЕТАДАННЫХ</b> .....	288
Тетерина Н.В., Рафикова Ю.Ю. <b>ОПЫТ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ИНФОРМАЦИИ О ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ КАМЧАТКИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ БАЗЫ ДАННЫХ В ЦЕЛЯХ ОПТИМИЗАЦИИ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ</b> .....	291
Щекотилов В.Г., Бугрова Н.И., Щекотилова М.В. <b>ФОРМИРОВАНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ ПО КОМПЛЕКСУ АРХИВНЫХ КАРТ ГУБЕРНИЙ И ТЕРРИТОРИЙ РОССИИ XIX В.</b> .....	294

*Научное издание*

## **СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ**

*Материалы конференции молодых ученых  
(12-17 сентября 2011 г.)*

Технический редактор *А.И. Шеховцов*

Подписано в печать 07.09.2011 г. Формат 60х90/8.  
Гарнитура Times New Roman. Бумага Ballet. Печать офсетная.  
Уч.-изд. л. 30,1. Усл. печ. л. 35,1. Тираж 120 экз. Заказ 523.

Издательство Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН  
664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 1