



**Конференция  
молодых ученых - 2004**

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ГЕОХИМИИ**

Иркутск – 2004

---

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ им. А. П. ВИНОГРАДОВА  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ СОВЕТ МОЛОДЫХ  
УЧЕНЫХ ИНЦ СО РАН**

# **С О В Р Е М Е Н Н Ы Е П Р О Б Л Е М Ы Г Е О Х И М И И**

**Материалы научной конференции  
(20-23 апреля 2004 г.)**

Иркутск  
Издательство Института географии СО РАН  
2004

УДК 550.40:552.2/552.4:543/545+548.3  
ББК Д312  
С56

**Современные проблемы геохимии:** Материалы конференции молодых ученых ИНЦ СО РАН (Иркутск, 20-23 апреля 2004 г.). – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2004.- 112 с.

В сборнике представлены материалы конференции молодых ученых ИНЦ СО РАН «Современные проблемы геохимии», прошедшей 20-23 апреля 2004 г. На конференции были обсуждены проблемы геохимии магматических, метаморфических и осадочных горных пород, а также окружающей среды, значительное внимание было уделено экспериментальным, физико-химическим и аналитическим проблемам. В конференции принимали участие молодые ученые из Новосибирска и Санкт-Петербурга.

**Представлено к печати решением Ученого совета  
Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН**

***Редакционная коллегия:***

д.г.-м.н. Н.В. Владыкин (ответственный редактор),  
к.г.-м.н. А.Я. Медведев, к.г.-м.н. М.А. Горнова,  
д.х.н. Л.Л. Петров, д.х.н. В.Л. Таусон, к.г.-м.н. В.А. Бычинский,  
к.х.н. А.Л. Финкельштейн, к.г.-м.н. В.М.Чокан, С.А. Татарников (секретарь).

## **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящем сборнике представлены материалы Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии», прошедшей 20-23 апреля 2004 г. в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. В нем представлены четыре основных направления современных исследований, которые отражают и направления научно-исследовательских работ Института в целом.

Наиболее объемным (17 докладов) является раздел «Геохимия магматических, метаморфических и осадочных пород». Это традиционное для Института направление, начиная с момента его образования. Благодаря исследованиям по Эндогенной геохимии институт стал известен в России и за рубежом. Тематика докладов по геохимии магматических и метаморфических процессов довольно широка – от генетических проблем магматических пород до рудообразующих эндогенных систем. Это свидетельствует, очевидно, о широте исследований молодых ученых по самым различным аспектам проблемы.

Второй раздел - «Геохимия окружающей среды» - представлен восемью докладами, хотя потенциальная возможность молодых ученых здесь достаточно высока. Раздел отражает сравнительно новое направление, которое бурно развивается и носит интеграционный характер.

Третий раздел – «Экспериментальная геохимия» освещен докладами в основном молодых ученых Института геохимии СО РАН. Тематика докладов в этом разделе очень разнообразна и в значительной мере связана с различными аналитическими методами в исследовании синтезированных соединений и минералов.

Наконец, статьи завершающего раздела – «Аналитические методы в геохимии» (5 докладов) отражают участие молодых ученых в разработке и совершенствовании аналитических методов для геохимических исследований. Это направление является одним из приоритетных в Институте, поскольку аналитическое обеспечение геохимических исследований – очень важный аспект работы Института.

Состав участников конференции вышел далеко за рамки одного Института геохимии. Доклады прислали молодые ученые Новосибирска, Санкт-Петербурга, других институтов Иркутского научного центра. Надеемся, что контакты молодых ученых различных научных центров и различных специализаций геохимического направления будут продолжены и нам приятно, что они проходят в геохимическом центре Сибири – Иркутске.

*Ответственный редактор,  
д.г.-м.н. Н.В. Владыкин*

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

## **ВЫСОКОКАЛИЕВЫЕ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ БАЛТИЙСКОГО ЩИТА И ИХ СВЯЗЬ С ВУЛКАНИЗМОМ**

**Н.А. Алфимова, В.А. Матреничев**

*ИГГД РАН, Санкт-Петербург*

Граница позднего и среднего палеозоя является одним из важнейших этапов в истории терригенного осадконакопления, когда происходит резкое снижение содержания  $K_2O$  в терригенных платформенных отложениях (Ронов и др., 1990; Сочава и др., 1994). В аргиллитах, образованных позже, содержание  $K_2O$  около 2,8 вес.%, тогда как в более древних отложениях (в интервале поздний протерозой – средний палеозой) для этого типа пород характерно содержание  $K_2O$  4,6-5,2 вес.%. Резкое снижение содержания  $K_2O$  в глинистых отложениях объясняется появлением наземной растительности (Сочава и др., 1994). Влияние сосудистых растений на процессы выветривания весьма значительно, поскольку существенную роль в гипергенных процессах играют органические кислоты.

Для Восточно-Европейской платформы детально изучен химический состав тонкозернистых терригенных пород платформенного этапа осадконакопления (Ронов и др. 1990). Начало этого этапа приурочено к границе рифейского и вендского периодов, с наступлением которого на Восточно-Европейской платформе появились обширные бассейны седиментации. Более древние осадочные породы Балтийского щита, накапливались в относительно небольших, изолированных водоемах и их химический состав сильно зависит от состава пород фундамента и активности сопутствующего вулканизма. Изучение химической эволюции процессов литогенеза для таких отложений значительно осложняется как метаморфическими изменениями, так и изменениям условий осадконакопления в изолированных бассейнах. Таким образом, основным источником сведений об условиях выветривания в раннем докембрии являются профили гипергенных изменений и коры выветривания.

Нижнепротерозойские коры выветривания Балтийского щита (табл.) (Негруца, 1979, Хейсканен, 1990) достаточно специфичны и отличаются от фанерозойских гипергенных профилей (Головенко, 1975). Одной из наиболее важных особенностей является повышенное содержание  $K_2O$  во всех профилях выветривания (табл.). В таблице представлены рассчитанные изменения концентраций элементов (в процентах относительно субстрата) по профилям выветривания. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что изученные объекты имеют одинаковую геохимическую специфику: во всех профилях в процессе выветривания совместно с увеличением содержания  $Al_2O_3$  происходит накопление  $K_2O$ . Такое изменение химического состава свидетельствует о специфических условиях выветривания исходных пород, в которых наиболее вероятно формирование минералов группы иллита. Примечательно, что формирование иллитовых кор выветривания происходит как в условиях нивального климата (табл., № 3, 4, 5, Ахмедов и др., 1996), так и во время господства аридных обстановок (табл., № 2, 7, Ахмедов и др., 1996, Хейсканен, 1990).

Наиболее древним гипергенным профилем для Балтийского щита является кора выветривания гранитов в Лехтинской структуре (Матреничев и др., 2000), возраст которой 2.8 млрд. лет. Архейская кора выветривания приурочена к непосредственному контакту гнейсо-гранитов фундамента и метавулканитов охтинской толщи и в настоящий момент представляет собой горизонт мусковитовых гнейсов мощностью 1,5-2 м.

Для коры выветривания характерно увеличение содержание мусковита по мере приближения к контакту с вышележащими породами, вблизи которого мусковит составляет 50 % объема породы. Изучение минерального состава искусственных шлихов показало, что по профилю выветривания количество циркона в пробах увеличивается в 5-7 раз, апатита в 2-2,5 раза и резко возрастает (в 20-25 раз) количество лимонита (Пинькова и др., 2003).

Результаты анализа распределения породообразующих и малых элементов по профилю выветривания показывают, что  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Sr}$  активно выносятся из верхних зон профиля, поведение  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$  относительно инертно они в значительно меньшей степени выносятся из пород, а  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Rb}$  накапливается в результате гипергенных преобразований (Табл.1). Вариации содержания элементов по профилю выветривания указывают на то, что при его формировании происходило преимущественное растворение плагиоклаза и вынос растворенных компонентов, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Rb}$  накапливались в новообразованных глинистых минералах. Реконструкция первичного минерального состава пород гипергенного профиля, свидетельствует о преимущественном накоплении в них минералов группы иллита (Алфимова, Матреничев, 2003). Сходство элементного и минерального составов кор выветривания архейского и протерозойского возраста свидетельствует о близости условий, в которых происходило формирование гипергенных профилей раннего докембрия Балтийского щита. Накопление калия в архейских и протерозойских профилях выветривания Карелии, сформированных в разных климатических условиях, позволяет предположить минимальный вклад кислотообразующих агентов органического происхождения.

Таблица

Изменение химического состава профилей выветривания Балтийского щита

№	Место расположения, источник	субстрат	$K_{\text{SiO}_2}$	$K_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$K_{\text{CaO}}$	$K_{\text{Na}_2\text{O}}$	$K_{\text{K}_2\text{O}}$
1	оз. Воронье, предверхнелопийская	гранит	-0,37	11,19	-63,51	-75,68	132,84
2	оз. Окуневское, нижнеятулийская	гранит	-8,97	57,31	-79,84	-97,92	341,72
3	оз. Ватулма, предсариолийская	кварцевый порфир	-1,54	21,15	-76,36	-49,18	30,83
4	оз. Косое, предсариолийская	кварцевый порфир	-23,20	23,26	1008,70	-87,88	28,91
5	Гирвас, предятулийская	андезибаазальт	-5,90	53,74	-92,12	-96,31	616,00
6	р. Кумса, предсумийская	гранит	-8,85	37,19	100,00	-75,00	45,83
7	оз. Ахвенлампи, предятулийская	гранит	-14,19	20,64	-18,33	-94,55	98,97

*Примечания:* Расчет процентного соотношения элементов производится по следующей формуле:  $\text{Изменение содержания элемента (\%)} K_{\text{оксид}} = ((K_s - K_p) / K_p) * 100$ , где  $K_s$  - концентрация элемента в выветренном образце,  $K_p$  - концентрация элемента в субстрате (неизменной породе).

Специфический состав продуктов континентального выветривания в раннем докембрии Балтийского щита может быть связан с воздействием на породы кислотообразующих веществ вулканического происхождения. Процесс образования глинистых минералов под воздействием растворов, сформированных в результате вулканических эманацій, достаточно хорошо исследован Кардановой и Карповым (Карданова, Карпов, 2000). Они показали, что глиноземистые минералы формируются при взаимодействии слабо кислых и щелочных или нейтральных вод, в зонах повышенной аэрации. В составе вулканических эмиссий на поверхность Земли поступает значительное количество кислотообразующих веществ: оксиды серы и азота, соединения галогенов; минимальная оценка скорости поступления перечисленных соеди-

нений с продуктами современного вулканизма составляет  $n \cdot 10^6$  тонн/год (Меняйлов и др., 1980). В результате взаимодействия этих веществ с атмосферной влагой происходит увеличение кислотности осадков - рН осадков, выпадающих во время извержений современных вулканов составляет 2.0–3.0 на удалении нескольких км от центра извержения (Меняйлов и др., 1980). При попадании таких осадков на поверхность, вследствие взаимодействия кислых и нейтральных вод происходит активное растворение пород и вынос растворенных компонентов. В результате разрушения минералов в раствор поступают двухзарядные катионы, такие как  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , которые препятствуют образованию каолинита (Карданова, Карпов, 2000).  $\text{K}_2\text{O}$  также высвобождается из пород в процессе гипергенеза, но не выносятся за пределы профиля выветривания, а связывается трудно растворимыми комплексными соединениями (такими, как  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ) с элементами, поступившими в раствор из вулканических газов, и осаждается в виде минералов группы иллита.

Таким образом, специфический состав гипергенных профилей раннего докембрия Балтийского щита, а именно обогащение их калием, указывает на то, что континентальное выветривание в раннем докембрии вероятнее всего связано с поступлением на поверхность кислотообразующих веществ вулканического происхождения.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 03-05-64062.*

#### *Литература*

- Алфимова Н.А., Матреничев В.А. Условия континентального выветривания в архее. Моделирование состава вод зоны гипергенеза при выветривании гранитоидов Лехтинской структуры, Северная Карелия. // Материалы XIV молодежной конференции пам. К.О.Кратца. Петрозаводск, 2003. С. 14-17.
- Ахмедов А.М., Травин Л.В., Тихомирова М. Эпохи оледенения и эвапоритизации в раннем протерозое и межрегиональная корреляция. // Региональная геология и металлогения. Санкт-Петербург, 1996. №5. С. 84-97.
- Головенко В.К. Докембрийские коры выветривания, их особенности и методика литолого-геохимического изучения. // Докембрийские коры выветривания. М., 1975. С. 16-27.
- Карданова О.Ф., Карпов Г.А. Условия образования и типы парагенетических ассоциаций глиноземистых осадков кихпиньчского долгоживущего вулканического центра (Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 2000, №3. С.15-34.
- Коросов В.И. Геология джятулийского протерозоя восточной части Балтийского щита (сумий, сариолий). Петрозаводск, 1991. С. 118.
- Матреничев В.А., Пинькова Л.О., Левченков О.А., Макеев А.Ф., Яковлева С.З. Выделение второй генерации архейских зеленокаменных поясов Карелии. Геология и геохронология. // Тезисы докладов I Российской конференции по изотопной геохронологии. М. 2000. С. 245–247.
- Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгаляции большого трещинного Толбачикского извержения. М. Наука. 1980.
- Негруца Т.Ф. Палеогеография и литогенез раннего протерозоя области сочленения карелид и беломорид. Л.: ЛГУ, 1979. С.255.
- Пинькова Л.О., Матреничев В.А., Сенов О.Н. Особенности минералогии архейской коры выветривания гранитов. Лехтинская структура. Карелия // Материалы 3-го Всероссийского литологического совещания «Генетический формационный анализ осадочных комплексов фанерозоя и докембрия» // М.: МГУ. 2003. С. 241-243.
- Путеводитель геологических экскурсий Международного симпозиума «Палеоклиматы и эволюция палеогеографических обстановок в геологической истории Земли». Петрозаводск, 1998.
- Ронов А.Б., Мигдисов А.А., Хане К. К // Геохимия. 1990. №4. С. 467–482.
- Сочава А.В., Подковыров В.Н., Фелицын С.Б. Позднедокембрийский этап эволюции состава терригенных пород // Стратиграфия и геологическая корреляция. 1994. Т 2. №4. С.3-21.
- Хейсканен К.И. Палеогеография Балтийского щита в Карельское время. Петрозаводск. 1990. С. 128.

**ПОЗДНЕМЕЗОЗОЙСКИЙ-КАЙНОЗОЙСКИЙ МАГМАТИЗМ ТУГНУЙСКО-ХИЛОКСКОГО СЕКТОРА ЗАПАДНО-ЗАБАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ ОБЛАСТИ (ЭТАПЫ ФОРМИРОВАНИЯ, ТИПЫ АССОЦИАЦИЙ, ВЕЩЕСТВЕННАЯ ЭВОЛЮЦИЯ)**

**Д.Н. Байкин**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Позднемезозойский-кайнозойский магматизм в центральном (Тугнуйско-Хилокском) секторе Западно-Забайкальской рифтовой области характеризуется длительным развитием: магматическая активность в Тугнуйском грабене проявилась в интервале времени 158-104 млн. лет, в Хилокском грабене – 145-25 млн. лет. Расширение зоны рифтогенеза и миграция центров магматизма происходила с севера на юг.

Магматические ассоциации Тугнуйского и Хилокского грабенов сложены породами повышенной щелочности: щелочными и субщелочными базальтами, тефритами, фонотефритами, трахитами, трахириолитами, комендитами и пантеллеритами, щелочными сиенитами и щелочными габброидами. Формирование этих ассоциаций происходило на протяжении 10 этапов: позднеюрского (150-158 млн. лет); позднеюрского-раннемелового (138-150 млн. лет); начала раннего мела (131-145 млн. лет); середины раннего мела (114-134 млн. лет); конца раннего мела (103-114 млн. лет); конца раннего – начала позднего мела (99-102 млн. лет); позднемелового (67-90 млн. лет); эоценового (34-48 млн. лет); раннеолигоценового (30-35 млн. лет); позднеолигоценового (25-30) млн. лет (табл.).

Таблица

К-Аг и Rb-Sr датировки вулканитов Тугнуйско-Хилокского сектора позднемезозойской-кайнозойской Западно-Забайкальской вулканической области

Вулканы и вулканические поля	Проба	Координаты точек отбора проб		Порода	Возраст, млн. лет
		с.ш.	в.д.		
<b>Позднеолигоценовый этап</b>					
<b>Хилокская впадина</b>					
Петропавловское	Хи-14/1	50°41,35'	107°31,3'	базанит	27±1
	Хи-14/2	50°41,35'	107°31,3'	субщелочной базальт	25±0,6
Малый Кумын	Хи-7/5	50°29,8'	106°57,1'	субщелочной базальт	26,1±0,7
	13562			оливиновый базальт	29,9(Б)*
<b>Раннеолигоценовый этап</b>					
<b>Хилокская впадина</b>					
Амбон (Окино Ключи)	Хи-1/1	50°36,2'	107°0,86'	тефрит	33,1±3,7
Амбон (Киреть)	Хи-1/7	50°37,01'	107°27,5'	субщелочной базальт	33,24±0,42
Мало-Куналейское	Хи-3/20	50°36,7'	107°21,9'	тефрит	31,9±0,35
	Хи-3/21	50°36,7'	107°21,9'	тефрит	31,8±0,8

продолжение таблицы.

Петропавловское	Хи-12/6	50°41,3'	107°31,3'	меланефеленит	30±1
Шибертуйское	Хи-15/3	50°47,56'	107°54,9'	базанит	35,4±1,5
д. Окино Ключи	13565			авгитит	33,6±0,8(Б)*
				субщелочной базальт	31,6(Я(а))*; 33,9(Я(а))*
<b>Эоценовый этап</b>					
<b>Хилокская впадина</b>					
Мало-Куналейское	Хи-3/11	50°36,7'	107°52,8'	меланефеленит	48±2
	Хи-3/16	50°36,7'	107°50,64'	субщелочной базальт	40,7±0,39



	3/84			оливиновый базальт	34±3(К)*
	2/84			оливиновый базальт	45±3(К)*
Гутайское	Хи-12/2	50°43,5'	107°46,5'	субщелочной базальт	44,31±1
Петропавловское	Хи-12/5	50°41,35'	107°29,2'	субщелочной базальт	38±1
	Хи-12/7	50°41,35'	107°29,2'	субщелочной базальт	41±1
	Хи-14/4	50°41,35'	107°29,2'	меланефеленит	47,1±1,4
	Хи-14/6	50°41,35'	107°29,2'	меланефеленит	44±1,5
с. Бичура	13571			базальт	41,0±2(Б)*
	13/84			оливиновый базальт	39±3(К)*
Среднее течение р. Хилок	13570			оливиновый долерит	41±3(Б)*
				субщелочной базальт	47,8(Я(а))*
<b>Позднемеловой этап</b>					
<b>Хилокская впадина</b>					
Мотнинское	Хи-12/4	50°41,08'	107°39,9'	субщелочной базальт	90±2
	Хи-15/2	50°41,08'	107°39,9'	субщелочной базальт	71,5±2,1
с. Бичура	8/84			оливиновый базальт	67±5(К)*
<b>Этап конца раннего – начала позднего мела</b>					
<b>Хилокская впадина</b>					
Царамское	Хи-13/2	50°49,5'	106°52,8'	тефрит	99±2
Тамчинский силл				базальт	100,2±0,3 (Б., Б.)*
	Ш-2			базальт	101,4±3 (В)*
	ГО-4/7			базальт	102±3 (В)*
<b>Этап конца раннего мела</b>					
<b>Тугнуйская впадина</b>					
Усть-Сухаринское	Тг-1/11	51°07,83'	107°06,9'	субщелочной базальт	110±3
	Тг-1/12	51°07,83'	107°06,9'	субщелочной базальт	104±3
<b>Хилокская впадина</b>					
Маргентуйское	Цж-3/1	50°41,9'	106°30,43'	субщелочной базальт	109±6
	Цж-4/7	50°32,7'	106°24,5'	субщелочной базальт	114±6
	Мг-5/1	50°34,31	106°27,95'	субщелочной базальт	106±3
<b>Этап середины раннего мела</b>					
<b>Тугнуйская впадина</b>					
Кусотинское	Тг-22/26	51°20,81'	108°18,92'	субщелочной базальт	129±4
Моностойское	ТГ-13/30	51°5,67'	106°49,35'	тефрофонолит	125±3
<b>Хилокская впадина</b>					
Шанагинское (Потанинское)	Хи-16/4	50°50,8'	108°10,75'	субщелочной базальт	133,4±4
	Хи-16/8	50°50,8'	108°10,75'	субщелочной базальт	115,3±3,4
	Хи-17/3	50°45,94'	108°10,32'	субщелочной базальт	123,4±3,7
	96-156			шошонит	121,7±1,6(Г)*
Малетинское	Хи-17/9	50°45,94'	108°24,51'	субщелочной базальт	127,2±3,8
Маргентуйское	Мг-1/3	50°34,58'	106°24,94'	субщелочной базальт	121±3,6
	Мг-1/8	50°46,75'	106°24,08'	субщелочной базальт	118,8±3,5
	Мг-1/12	50°46,75'	106°24,08'	субщелочной базальт	122,3±3,6
	Мг-2/3	50°43,24'	106°29,94'	субщелочной базальт	134±4
	Мг-2/6	50°37,28'	106°33,44'	субщелочной базальт	130,6±3,9
	Мг-2/7	50°54,85'	106°28,81'	субщелочной базальт	117,1
				субщелочной базальт	114(Я(а))*
<b>Этап начала раннего мела</b>					
<b>Хилокская впадина</b>					
Окино-Ключевское	Хи-1/4	50°38,9'	107°01,29'	субщелочной базальт	145±3
Мало-Куналейское	Хи-3/3	50°36,74'	107°48,06'	субщелочной базальт	133±5
	Хи-3/12	50°36,74'	107°48,06'	субщелочной базальт	143±6

Буйское	Хи-4/3	50°37,55'	108°02,58'	субщелочной базальт	134±5
				субщелочной базальт	131(Я(а))*, 139(Я(а))*
<b>Позднеюрский-раннемеловой этап</b>					
<b>Тугнуйская впадина</b>					
Моностойское	Тг-13/1, 2, 3, 4	51°06,48'	106°52,79'	пантеллерит	138,6(Я(б))**
<b>Позднеюрский этап</b>					
<b>Тугнуйская впадина</b>					
Усть-Сухаринское	ТГ-2/3	51°07,29'	107°08,6'	кварцевый трахит	150
	ТГ-14/1	51°08,1'	107°08,6'	субщелочной базальт	154,5±3,7
Зандинское	ТГ-21/4	51°05,67'	107°26,66'	трахиандезит	150±3
	ТГ-21/10	51°06,27'	107°24,08'	трахиандезит	158±4
					158±8(Г)**

Примечание к таблице: Определения проводились в лабораториях изотопной геохимии ИГЕМ РАН и Института геохимии СО РАН. \* - Используются данные (буквы в скобках): Я(а) – (Ярмолюк, Иванов, 2000); Р – (Рассказов, 1993; Рассказов, Иванов, 1996); Г – (Гордиенко и др., 1997; Гордиенко и др., 1999); Б – (Багдасарьян и др., 1983); Б.,Б. – (Базаров, Багдасарьян, 1986); К – (Кононова и др., 1988); В – (Воронцов и др., 2002). \*\* - Rb-Sr изохроны по валовым пробам – Я(б) (Ярмолюк и др., 2000).

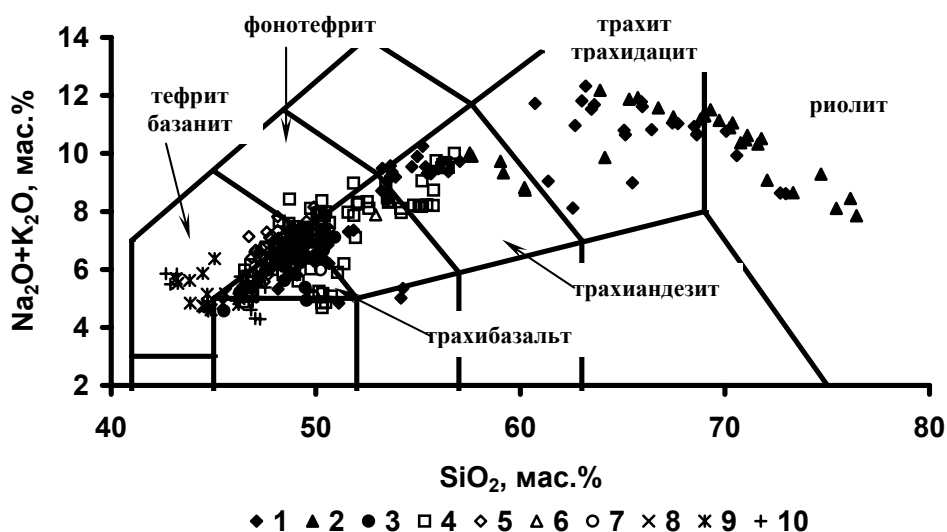


Рис. 1. Классификационная диаграмма  $\text{SiO}_2$ - $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  вулканитов Тугнуйско-Хилокского сектора Западно-Забайкальской рифтовой области: 1-10 вулканические этапы: 1 – позднеюрский; 2 – позднеюрский-раннемеловой; 3 – начала раннего мела; 4 – раннемеловой; 5 – конца раннего мела; 6 – конца раннего – начала позднего мела; 7 – позднемеловой; 8 – эоценовый; 9 – раннеолигоценый; 10 – позднеолигоценый.

Столь длительное развитие магматизма в изучаемом секторе позволяет оценить эволюцию типов и составов породных ассоциаций во времени. Так, основная тенденция изменения состава магматических ассоциаций связана с направленным сокращением разнообразия пород в ассоциациях более поздних этапов развития (рис. 1). При несомненном преобладании основных вулканитов наиболее разнообразный состав пород характерен для ассоциаций поздней юры и конца юры – начала раннего мела. В их строении обычно присутствуют средние (трахиты) и кислые (трахидациты, трахириолиты, пантеллериты) вулканиты, которые либо образуют отдельные пакеты покровов, либо характеризуются незакономерным (контрастным) переслаиванием с основными вулканитами. Менее пестрые по составу ассоциации возникли в середине раннего мела. Кроме основных субщелочных и щелочных вул-

канитов они включали средне-основные щелочные (фонолиты, щелочные сиениты) породы. Со второй половины раннего мела магматизм приобрел черты однородности, и с этого времени формировались ассоциации основных вулканитов. Таким образом, возрастные вариации составов связаны с постепенным сокращением доли участия салических пород (вплоть до полного исчезновения) в ассоциациях более поздних этапов развития области, а также снижением величины  $\text{SiO}_2$  в породах основного состава при росте их относительной щелочности, выраженной содержанием нормативного нефелина.

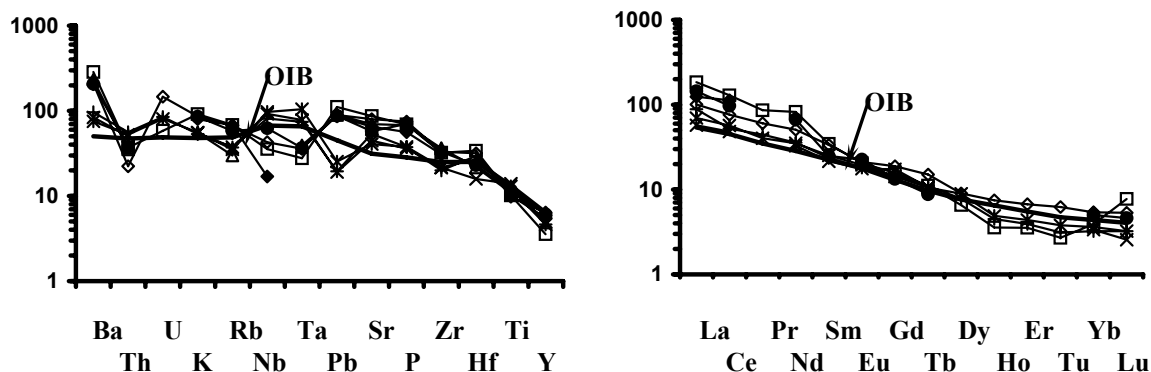


Рис. 2. Распределение редких элементов в разновозрастных базальтоидах Тугнуйско-Хилокского сектора Западно-Забайкальской рифтовой области. Условные обозначения: см. рис. 1.

Геохимические характеристики породных ассоциаций, также как и их типы и содержания петрогенных элементов, закономерно меняются во времени. Так, базальты поздней юры и начала раннего мела, по сравнению со стандартным составом внутриплитного базальта (ОИВ), в целом обогащены литофильными элементами – Rb, K, Sr, легкими редкими землями, но особенно сильно Ba, Pb, Li, и обеднены Nb, Ta и, в меньшей степени, U и Th. Базальты конца раннего и позднего мела имеют составы промежуточные между этими породами и кайнозойскими вулканитами. Последние по своим геохимическим характеристикам в наименьшей степени обогащены названными выше элементами, и в целом аналогичны базальтам ОИВ (рис. 2).

Изменения геохимических и изотопно-геохимических параметров базальтоидов во времени, очевидно, связаны с последовательной сменой мантийных источников магматизма. Если на протяжении мезозоя состав источников отвечал мантийным источникам типа ОИВ - ЕМ-II, обогащенных радиогенным стронцием, то со второй половины мела изотопный состав пород стал изменяться в сторону умеренно деплетированных источников типа ОИВ – PREMA (рис. 3).

В разных по кремнекислотности породах магматических ассоциаций каждого этапа происходит закономерная смена петрогенных, редких литофильных элементов и состава породообразующих минералов. Тренды изменения составов объяснимы в рамках модели их формирования при кристаллизационной дифференциации материнских базальтоидных магм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 03-05-65209, 04-05-64279.*

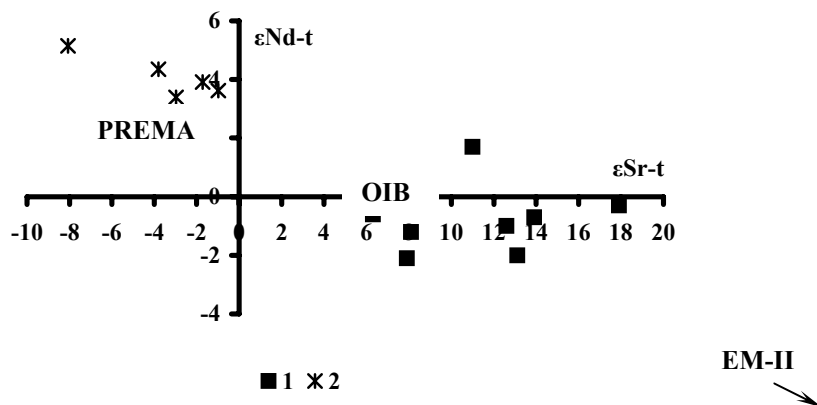


Рис. 3. График размещения изотопных составов вулканитов Тугнуйско-Хилокского сектора Западно-Забайкальской рифтовой области. 1-2 – точки составов базальтоидов: 1 – позднемезозойские (158-67 млн. лет); 2 – кайнозойские (48-25 млн. лет).

#### Литература

- Багдасарьян Г.П., Поляков А.И., Рощина И.А. // Геохимия. 1983. №1. С. 102-108.
- Базаров Д.-Д.Б., Багдасарьян Г.П. Основные этапы проявления кайнозойского вулканизма Забайкалья и Прибайкалья // Геология, палеовулканология и рельеф Забайкалья. Улан-Удэ: БФ СО АН СССР. 1986. С. 91-101.
- Воронцов А.А., Ярмолюк В.В., Иванов В.Г., Никифоров А.В. // Петрология. 2002. Т. 10. № 5. С. 510-531
- Гордиенко И.В., Баянов В.Д., Климук В.С., Пономарчук В.А., Травин А.В. // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 4. С. 583-591.
- Гордиенко И.В., Климук В.С., Иванов В.Г. // ДАН. 1997. Т. 352. № 6. С. 799-803.
- Кононова В.А., Иваненко В.В., Карпенко М.И., Аракелянц М.М., Андреева Е.Д., Первов В.А. // ДАН. 1988. Т. 303. № 2. С. 454-457.
- Рассказов С.В. Магматизм Байкальской рифтовой системы. Новосибирск: Наука. 1993. 287 с.
- Рассказов С.В., Иванов А.В. Эпизоды и геодинамическая обстановка четвертичного вулканизма Байкальской рифтовой системы // ДАН. 1996. т. 349. № 6. С. 804-807.
- Ярмолюк В.В., Иванов В.Г // Геотектоника. 2000. №2. С. 43-64.
- Ярмолюк В.В., Воронцов А.А., Иванов В.Г., Коваленко В.И., Байкин Д.Н., Сандимирова Г.П. // ДАН. 2000. Т. 373. № 1. С. 78-83.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГЕОХИМИИ ДВУХ ПОДОБНЫХ СТРАТИФОРМНЫХ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОДАЙБИНСКОГО РАЙОНА (СУХОЙ ЛОГ И ГОЛЕЦ ВЫСОЧАЙШИЙ)

А.Е.Будяк, Н.Л.Матель, А.М.Фёдоров  
Институт геохимии СО РАН, Иркутск

Проведено детальное опробование и геохимический анализ по одному полному представительному пересечению месторождений Сухой Лог (скв. 36р) и Голец Высочайший (траншея по БЛ № 25). Изучены надрудные, рудные и подрудные интервалы месторождений. Данное исследование является частью работ по изучению процессов рудогенеза в черных сланцах и выяснению генезиса благороднометаллической минерализации в них.

Месторождения Сухой Лог (С. Лог) и Голец Высочайший (Г. Высочайший) выделяются большим сходством по многим параметрам. Они находятся на территории Байкало-Патомского нагорья, в пределах Бодайбинского рудного района, на рас-

стоянии 20 км, друг от друга. Оба месторождения локализованы в верхнерифейских углеродистых карбонатно-терригенных породах хомолхинской свиты, метаморфизованных в условиях зеленосланцевой фации регионального метаморфизма. Месторождения приурочены к структурам третьего порядка: Г. Высочайший к висячему крылу Каменской антиклинали, а С. Лог - к ядерной части, запрокинутой на юг Су-холожской антиклинальной складки.

Основным промышленным типом минерализации данных месторождений является кварц-сульфидный, носящий прожилково-вкрапленный характер. Главными рудными минералами являются: золото, пирит, пирротин; редкими: халькопирит, сфалерит, марказит. По запасам золота месторождение С. Лог относится к гигантским (более 1100 тонн), Г. Высочайший к средним (до 80 тонн).

Таблица

Средние содержания элементов: редкие (г/т), петрогенные (%)

Элементы	Сухой Лог					Элементы	Голец Высочайший		
	НР	НРМ	Р	ПРМ	ПР		НР	Р	ПР
Au	0,0000	0,1300	6,0000	0,3100	0,0200	Au	0,3000	30,0000	0,2000
Ag	0,20	0,20	1,59	0,19	0,11	Ag	0,20	6,70	0,60
As	50,00	47,89	137,50	25,00	17,00	As	4,76	33,30	0,00
Bi	0,00	0,01	0,33	0,17	0,05	Bi	0,20	1,75	0,40
Pb	20,00	25,00	41,25	26,67	24,50	Pb	7,00	21,00	11,00
Sb	0,00	0,00	12,50	8,33	0,00	Sb	0,00	1,66	0,00
Co	30,00	26,20	30,75	25,83	24,00	Co	30,00	80,00	30,00
Cu	50,00	44,21	65,83	48,33	47,00	Cu	94,50	154,60	90,00
Fe	6,00	5,21	6,42	4,33	4,80	Fe	8,80	17,25	8,20
Ni	60,00	54,21	99,17	73,33	110,00	Ni	88,00	188,00	132,00
Si	25,00	28,42	27,08	27,50	27,50	Si	28,00	21,20	29,00
Al	8,00	7,21	7,58	7,83	7,70	Al	5,40	4,50	4,30
Ca	2,00	0,77	0,39	1,42	0,88	Ca	1,40	0,90	1,30
Na	2,00	2,05	1,69	2,25	1,80	Na	0,63	0,51	0,98
Mn	1 700,00	1 757,00	887,50	2 066,67	1 730,00	Mn	870,40	508,30	800,00
Cr	150,00	107,37	94,17	100,00	130,00	Cr	104,30	86,60	90,00
Ce	150,00	60,00	20,83	83,33	75,00	Ce	47,00	24,40	56,00
Gd	15,00	3,16	2,08	6,67	6,00	Gd	0,47	0,00	4,00
Yb	3,00	3,05	2,71	3,00	3,30	Yb	2,59	1,87	2,50
Y	30,00	32,63	28,00	32,50	31,50	Y	26,00	19,00	33,00
Zr	150,00	107,37	94,17	100,00	130,00	Zr	180,00	143,00	150,00
Nb	30,00	15,11	10,80	13,00	19,50	Nb	9,60	9,20	11,20
Be	4,00	3,08	2,83	3,67	3,50	Be	1,27	0,80	1,00
W	5,00	2,63	1,60	5,00	2,00	W	2,14	6,60	0,00
Mo	4,00	0,13	3,46	0,50	0,15	Mo	2,10	1,95	2,90
Ba	400,00	415,00	458,00	550,00	340,00	Ba	606,00	350,00	410,00
Sc	30,00	30,00	28,75	29,17	25,50	Sc	15,40	13,50	11,60
Tl	5,00	0,53	1,67	0,50	2,00	Tl	1,04	0,83	0,60
Zn	150,00	135,00	148,00	146,00	162,00	Zn	121,00	225,00	90,00

Примечание. НР – надрудная; НРМ – надрудная минерализованная; Р – рудная; ПРМ – подрудная минерализованная; ПР – подрудная

В связи с выявлением платиновой минерализации на месторождениях данного типа были возобновлены попытки пересмотра ранее установившихся представлений о метаморфогенно-метасоматическом происхождении золотого оруденения, а также о возможно различном генезисе золотой и платиновой минерализации (Лаверов и др., 2000).

Исследования по оценке платиноносности месторождения С. Лог (Дистлер и др., 1996) показали, что установленная платиновая минерализация в совокупности с прочей самородной минерализацией (Fe, W, Ti, Sn, Pb, Ni) представляет собой высокотемпературную стадию рудообразования, которая зафиксирована в основном по периферии золоторудного тела (450-310<sup>0</sup>С). В результате намечается зональность от высокотемпературной по периферии (представленной самородными металлами) к средне-низкотемпературной (280-190<sup>0</sup>С) в центральной части золоторудной залежи (представленной анкирит-сидерит-кварц-пирротин-арсенопирит-пиритовой с самородным золотом минерализацией).

Распределение петрогенных и редких элементов по изученным нами разрезам месторождений С.Лог и Г.Высочайший показывают (табл.), что группа щелочных и щелочноземельных элементов (Ca, Mg, Mn, Na), а так же некоторых редких и редкоземельных элементов (La, Ce, Gd, Yb, Y) показывают устойчивые минимумы в зоне максимального Au-рудообразования. Отмечается также минимум Si в главной зоне рудообразования.

В рудных зонах установлены высокие корреляционные связи (Fe, Ag, As, Pb, Bi, Ni, Co)<sup>0,9</sup> (Cr)<sup>0,8</sup> (S)<sup>0,7</sup> (Mo)<sup>0,5</sup> (рис.). Железо накапливалось, в основном, в сульфидной и карбонатной формах.

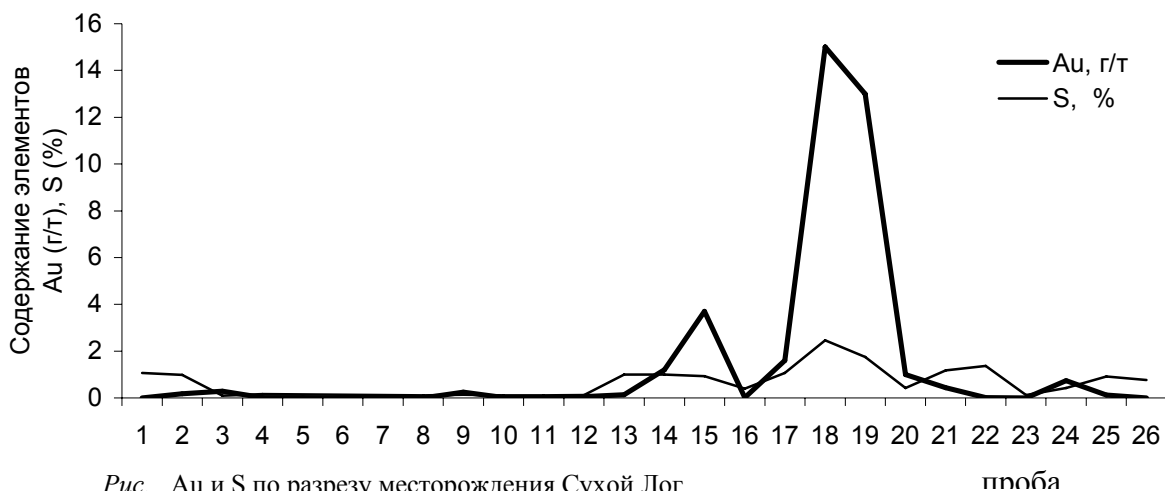


Рис. Au и S по разрезу месторождения Сухой Лог.

Эти закономерности являются общими для того и другого месторождения. Имеющиеся же отличия заключаются в поведении некоторых элементов, таких как W, Mo, Tl, Ba, Sc. Например, заметно повышается концентрация W в рудной зоне месторождения Г. Высочайший от 2 г/т в околорудной зоне до 6,6 г/т в руде и положительно коррелирует с золотом (+0,6), в то время как на месторождении С. Лог его содержание падает от 2,6–5 г/т в околорудной зоне до 1,6 г/т в руде и корреляция его с золотом составляет (-0,33). Концентрации Mo, Tl уменьшаются в рудной зоне месторождения Г. Высочайший, но заметно повышаются в рудной зоне месторождения С. Лог.

В целом анализ геохимических особенностей показал большое сходство поведения петрогенных и редких элементов в процессах рудообразования. Наиболее отчетливо прослеживается общая тенденция мобилизации щелочных и щелочноземельных элементов, а так же кремнезема из боковых вмещающих пород с выносом их через зону рудообразования, за пределы контролирующей ее структуры. Подтверждением этому является и то, что в пределах Кропоткинского рудного узла довольно широко развиты проявления прожилковой и жильной кварц-карбонатной и кварцевой минерализации, часто с золотом в отложениях верхнего рифея и венда.

Собственно рудообразующая ассоциация элементов (Au, Ag, Fe, S, As, Sb, Bi и др.) концентрируется преимущественно в зоне максимальных дислокаций, где под влиянием деструктивных процессов углеродистого вещества создается восстановительная обстановка, а по мере остывания рудогенерирующей системы устанавливаются наиболее благоприятные P-T условия. По данным исследований газовой фазы включений (С. Лог) рудоотложение происходило в диапазоне температур 380-275<sup>0</sup>С, давлений 2500-1165 бар. При этом состав рудообразующих флюидов был преимущественно хлоридно-магнезиально-натриевый. Состав газовой фазы этих флюидов (углекислотно-метановый с плотным азотом) является результатом разрушения углеродистых веществ черносланцевых вмещающих толщ (Прокофьев и др., 1998).

Максимальная растворимость золота в гидротермальных растворах наблюдается в хлоридных AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> и гидросульфидных AuHS<sup>0</sup> и Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup> комплексах, с суммарной концентрацией – 6,57 моль/кг H<sub>2</sub>O, на золоторудной, ранней, высокотемпературной стадии минералообразования. В дальнейшем, с резким изменением температуры и давления, происходит распад комплексов благородных металлов и отложение их в виде золота и сульфидных минералов.

Таким образом, полученные данные подтверждают подобие рассмотренных месторождений, сходство их геохимической зональности, что указывает на близкие условия их формирования, заключающихся в том, что рудные компоненты были заимствованы из углеродистых сланцев хомолхинской свиты в обстановках складкообразования и метаморфизма и переотложены в благоприятных условиях рудоконтролирующих структур.

#### *Литература*

- Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К. // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 6. С. 467-484.
- Лаверов Н.П., Прокофьев В.Ю., Дистлер В.В. и др. // ДАН 2000. Т. 371. № 1. С. 88-92.
- Прокофьев В.Ю., Дистлер В.В., Спиридонов А.М. и др. Флюидный режим и условия формирования золото-платинового месторождения Сухой лог, Россия // Материалы II Всерос. Металогенич. совещ. С участием иностранных специалистов. Иркутск. 1998. С. 352–353.

## **ГЕОХИМИЯ ГРАНУЛИТОВ ИЗ КСЕНОЛИТОВ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБОК (ЯКУТИЯ)**

**Л.В. Бузлукова**

*Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск*

Данные по составу и особенностям строения нижних частей земной коры Сибирской платформы основаны на изучении гранулитовых комплексов, обнажающихся на Анабарском и Алдано-Становом щитах, а также геофизических данных (Архей..., 1988; Розен и др., 2001; Суворов, 1993).

Глубинные ксенолиты представляют особый интерес для решения вопросов формирования ранней земной коры. В кимберлитовых трубках Якутской кимберлитовой провинции широко распространены ксенолиты метаморфических пород, которые представляют собой фрагменты нижних частей земной коры. Целью данной работы является изучение геохимических особенностей и установление исходной природы гранулитов из ксенолитов.

Были исследованы нижнекоровые ксенолиты из Среднемархинского (трубка Ботуобинская) и Далдын-Алакитского (трубки Удачная, Зарница, Загадочная, Ленинградская, Комсомольская, Юбилейная) алмазоносного района.

Нижнекоровые ксенолиты представлены гранатовыми гранулитами (более 60 % от всех ксенолитов), двупироксеновыми гранулитами, плагиогнейсами и кристаллосланцами

основного и среднего состава. Термодинамические параметры для гранулитов, плагиогнейсов и кристаллических сланцев следующие – 600-800 °С, при давлении 7-12 кбар.

По концентрации главных петрогенных элементов метаморфические породы отвечают пикробазальтам, базальтам, базальтовым андезитам. Содержание SiO<sub>2</sub> колеблется от 39 % до 60 %.

На тройной диаграмме Дженсена Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(FeO<sub>tot</sub>+TiO<sub>2</sub>)-MgO для основных и ультраосновных пород большинство гранулитов попадают в поле толеитовой серии и лишь часть образцов в известково-щелочную серию вулканических пород (рис. 1).

На диаграмме Миаширо (Fe/Mg-SiO<sub>2</sub>) гранулиты попадают в поле толеитов (рис. 2) и несколько образцов из Удачной в известково-щелочное поле, тогда как на диаграмме Ирвин-Барагара (Na+K-SiO<sub>2</sub>) почти все образцы рассеиваются вдоль граничной линии, тяготея к субщелочному полю.

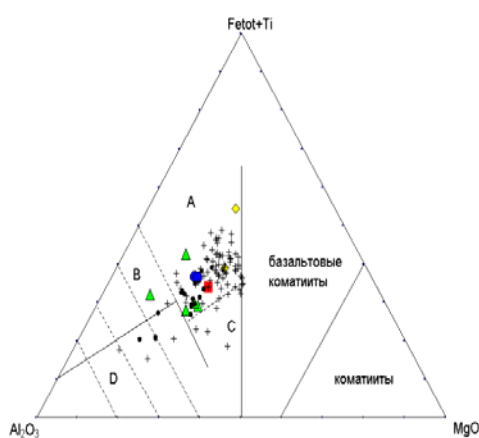


Рис 1 Диаграмма Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(FeO<sub>tot</sub>+TiO)-MgO.

A - высокожелезистые толеитовые базальты, B – толеиты, C – высокомагнезиальные толеитовые базальты, D – известково-щелочные.

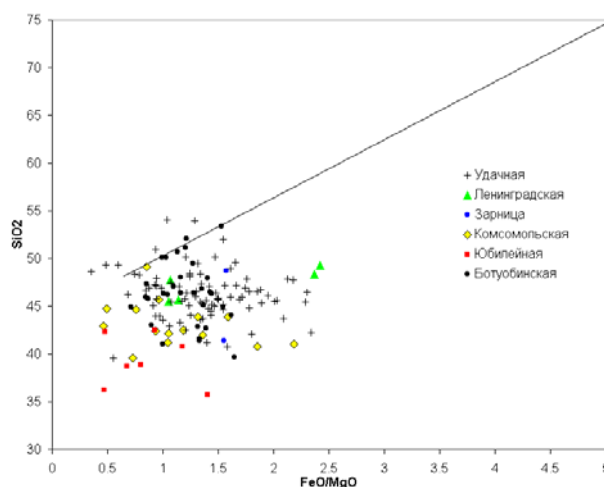


Рис. 2. Положение составов гранулитов из ксенолитов на диаграмме Миаширо.

Содержание суммы щелочей (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) колеблется между 0,35 % до 6 % (за счет К). Высокие содержания калия не являются первичной чертой, так как в таких породах наблюдаются следы постмагматических процессов (присутствие вторичного биотита, калишпата).

По граничному содержанию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в соответствии обычно принимаемой границей между низко- и высокоглиноземистыми разновидностями) равному 17 % в базальтоидах данные гранулиты относятся в низкоглиноземистой группе и некоторые к высокоглиноземистой.

Гранулиты из ксенолитов характеризуются содержаниями SiO<sub>2</sub> – 39,6-53 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 11,6-23,8 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,05-21,9 %, MgO – 3,92-23,5 %, CaO – 6,0-15,1 %, K – 0,1-6,01 %. Повышенное содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O согласуется с высоким модалным содержанием плагиоклаза и скаполита в породе. Концентрация Mg меняется от 5 % до 23 %. С уменьшением магнезиальности в гранулитах растет содержание кальция и алюминия, что свидетельствует об увеличении в расплаве плагиоклазовой фазы. Для образцов с высокой магнезиальностью предполагается, что они являются кумулятами (пироксен-обогащенные кумуляты) (Kempton et al., 1995).

Высокие содержания калия, возможно, объясняются также контаминацией кимберлитовым расплавом (Rudnick, Fountain, 1995). Такие высококалиевые гранулиты встречаются также на Кольском полуострове, где это явление интерпретируется как результат метасоматической обработки K-обогащенными флюидами из мантии (Downes, 1993; Kempton et al, 1995). На дивариационных диаграммах Харкера содержания Fe, Mg, Mn, Ti негативно кор-



релируют с  $\text{SiO}_2$  что характерно для толеитовых базальтов. Na и K имеют положительный тренд по отношению к  $\text{SiO}_2$ .

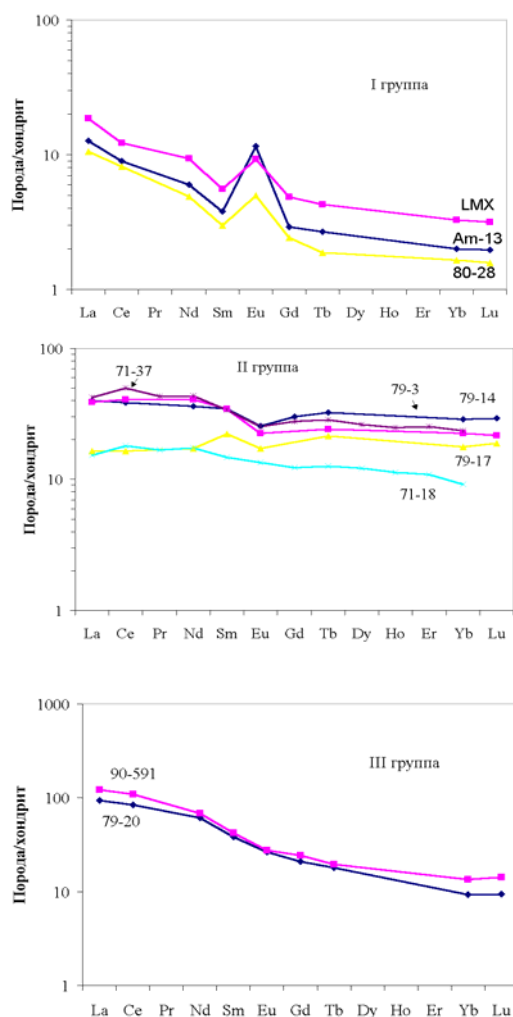


Рис. 3 Спектры распределение редких земель

Для 10 образцов из трубки Удачная были определены содержания рассеянных и редкоземельных элементов (рис. 3). Редкоземельные элементы являются наиболее инертными при гранулитовом метаморфизме, поэтому использование редкоземельных спектров несет важную информацию о первичной природе гранулитов. Среди изученных гранулитов по характеру распределения редких земель можно выделить три группы. Первая группа представлена кумулатами с положительной европиевой аномалией, с повышенным содержанием  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Sr, Ba (обр. 80/28, Ам-13, LMX). По содержанию концентраций петрогенных и редкоземельных элементов эти породы схожи с расслоенными метагабброидами (Ножкин и др., 1993) и с анортозитами Анабарского щита (Архей..., 1988). Для них характерны очень низкий титан, отчетливый Eu-максимум, общий весьма низкий уровень содержания редких земель.

Вторая группа образцов (71/37, 79/14, 79/3) соответствует примитивным базальтам типа MORB со слабой европиевой аномалией, что указывает на отсутствие кумулатного плагиоклаза. Для образцов 79/17 и 71/18 также характерны спектры горизонтального типа со слабым обеднением легких редких земель, но с еще меньшим, чем для MORB. Эти породы сопоставимы с архейскими толеитами типа TN1 (Конди, 1983).

Для третьей группы отмечено обогащение легкими редкими землями и высокое содержание щелочей. Данные гранулиты по составу и распределению редких земель относятся к метасоматическим базальтам типа TN2.

Для большинства гранулитов характерно обеднение Rb относительно K, что связано с метаморфизмом гранулитовой фации. На диаграмме K-Rb основная часть точек составов попадает в область «гранулитового» тренда. Содержания Ni и Cr хорошо коррелируются с Mg, что может свидетельствовать о фракционировании оливина в расплаве. Содержание  $\text{MgO}$  уменьшается по мере возрастания содержания редких земель, что также согласуется с фракционированием оливина, пироксена и плагиоклаза.

В целом, данные породы по составу соответствуют как магматическим производным – примитивным базальтам, так и кумулатам при дифференциации базальтовых расплавов.

#### Литература

- Архей Анабарского щита и проблемы ранней эволюции Земли. Москва. Наука. 1988. 254 с.  
 Розен О.М., Федоровский В.С. Коллизионные гранитоиды и расслоение земной коры. Москва. Научный мир. 2001. 188 с.  
 Суворов В.Д. Глубинные сейсмические исследования в Якутской кимберлитовой провинции. // Новосибирск. Наука. 1993. 136 с.  
 Kempton P.D., Downes H., Sharkov E. V., Vetrin V. R., Ionov D. A., Carswell D.A., Beard A. // Lithos, 1995. V. 36. P. 157-184.  
 Rudnick R.L., Fountain D.M. // Reviews of geophysics. 1995. V. 33, P. 267-309.  
 Downes H. // Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1993. V. 79. P. 195-218  
 Ножкин А.Д., Туркина О.М. Геохимия гранулитов. Новосибирск, 1993. 219 с.  
 Конди К. Архейские зеленокаменные пояса. Москва. Мир. 1983. 390 с.

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРРИГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮЖНОГО ОБРАМЛЕНИЯ СИБИРИ КАК ОТРАЖЕНИЕ СОСТАВОВ ПОРОД ИСТОЧНИКОВ СНОСА

С.В. Вещева

*Институт земной коры СО РАН*

В работе Тейлора и Мак-Леннана (Тейлор и др., 1988) показано, что ряд рассеянных и редкоземельных элементов в процессах седиментогенеза и диагенеза являются немобильными и наследуются от материнских пород практически в тех же концентрациях. Таким образом, геохимический состав тонкозернистых и граувакковых терригенных пород отражает средний состав верхней континентальной коры и позволяет проследить ее эволюцию. За средний состав вскрытой части земной коры признан постархейский глинистый сланец Австралии (PASS).

В обрамлении Сибирской платформы значительное распространение имеют рифей-венд-раннепалеозойские терригенные комплексы различных геодинамических обстановок. Задачей данного исследования стало изучение закономерностей в изменении редкоэлементного состава в терригенных отложениях в зависимости от состава пород источников сноса. Объектами исследований послужили близкие по возрасту, но различные по геодинамической природе образования терригенные отложения якшинской свиты (Витимское плоскогорье) и байкальской серии (Южное Прибайкалье).

Породы байкальской серии распространены в виде длинной узкой полосы вдоль южного побережья озера Байкал и несогласно залегают на нижнепротерозойских гнейсогранитах Сибирской платформы. Максимальная мощность разреза достигает до 3,5 км. Эта серия представлена отложениями (снизу вверх) голоустенской, улунтуйской и качергатской свит. Улунтуйская свита сложена преимущественно карбонатными породами и в данной работе рассматриваться не будет. Байкальская серия относится к отложениям чехла Сибирской платформы, образование которого происходило в условиях приконтинентального шельфа и связано с началом раскрытия Палеоазиатского океана (Склярков и др., 2001). Модельный возраст на основе Sm-Nd изотопных данных для терригенных пород байкальской серии определяется в интервале 2,4-2,7 млрд. лет (В.П. Ковач, неопубликованные данные). Это является свидетельством того, что источником сноса обломочного материала для пород байкальской серии послужили докембрийские породы фундамента Сибирской платформы. Геодинамические реконструкции обстановок седиментогенеза на основе геохимических данных показали, что отложения голоустенской свиты образовались в внутриконтинентальных обстановках, накопление пород качергатской свиты происходило в обстановках пассивной континентальной окраины (Вещева, 2003).

Наибольшее распространение терригенные породы якшинской свиты имеют на Багдарин-Усойском водоразделе (Витимское плоскогорье) и так же, как породы байкальской серии, располагаются в краевой части Сибирского кратона. В строении свиты выделяется две подсвиты, которые характеризуются заметной фациальной изменчивостью от грубообломочных, плохо сортированных гравелитов и полимиктовых песчаников до филлитовидных глинистых сланцев. В настоящий момент возраст якшинской свиты, определен как кембрийский по находкам *акритарх* по ручью Большой Киро. Источниками сноса для отложений якшинской свиты служили рифейские породы Байкало-Муйского офиолитового пояса (Вещева и др., 2003).

При выборе пород для сопоставления мы исходили из принципа наличия конкретного литологического типа в полном разрезе свит. Так якшинскую свиту пред-

ставляют ваки (песчаники, алевролиты, алевропелиты) и пелиты; голоустенскую свиту - песчаники нижней и верхней частей разреза (в том числе кварцевые) и алевролиты; качергатскую свиту – алевропелиты и туффиты из верхней части разреза свиты.

По содержанию радиоактивных элементов (Th, U) породы байкальской серии наиболее приближены к среднему составу постархейского глинистого сланца Австралии (PASS), за исключением существенно обогащенных этими элементами мелкозернистых песчаников голоустенской свиты. Высокое значение Th/U отношения в песчаниках свиты подтверждает ее связь с породами кристаллического основания Сибирской платформы (Ножкин и др., 2003).

Оценка содержаний Th и U в породах якшинской свиты напротив свидетельствует о дефиците этих элементов в породах питающих провинций (табл.). Это и пониженные значения La/Yb отношения свидетельствуют, что в формировании этих отложений принимали участие породы основного состава.

Таблица.

Содержание (г/т) радиоактивных, редкоземельных элементов и скандия в терригенных породах якшинской свиты и байкальской серии

	PASS [3]	якшинская свита				байкальская серия					
		пелит	алевропелит	алевролит	песчаник	алевропелит	туффит	алевролит	песчаник	песчаник	кварцевый песчаник
U	3,1	0,91	1,68	0,74	1,24	2,71	2,7	4,47	4,73	2,47	0,81
Th	14,6	3,97	5,86	3,42	3,42	13,49	12,44	15,78	28,53	15,56	5,77
Th/U		4,36	3,49	4,62	2,76	4,98	4,61	3,53	6,03	6,3	7,12
La	38	24,94	8,7	8,76	15,02	40,28	36,39	56,73	59,99	42,15	29,65
Ce	80	77,75	43,2	40,85	54,13	100,49	92,36	105,27	133,12	77,74	126,94
Eu	1,1	1,43	1,42	0,56	1,21	1,2	1,26	1,14	1,85	0,95	0,97
Yb	2,8	2,68	4,9	1,37	1,84	2,35	2,44	2,68	2,86	1,78	1,96
Sc	16	25,72	35,45	20,5	16,01	17,01	20,94	11,63	18,08	5,44	2,69
La/Yb	9,2	9,31	1,78	6,39	8,16	17,14	14,91	21,17	20,98	23,68	15,13
Eu/Eu*	0,66	0,71	0,73	0,59	0,68	0,51	0,51	0,94	0,60	0,60	0,48
La/Th	2,8	6,28	1,48	2,56	4,39	2,99	2,93	3,6	2,1	2,71	5,14
Th/Sc	0,9	0,15	0,17	0,17	0,21	0,79	0,59	1,36	1,58	2,86	2,14
La/Sc	2,4	0,97	0,25	0,43	0,94	2,37	1,74	4,88	3,32	7,75	11,02
Ce/Ce*		1,22	1,81	1,82	1,42	1,01	1,04	0,78	0,89	0,31	1,69

При сопоставлении трендов распределения РЗЭ в изученных терригенных отложениях и PASS можно отметить ряд закономерностей. Так, для таких переработанных отложений якшинской свиты, как алевропелиты и алевролиты характерен более пологий наклон кривой (рис. 1). Тренд РЗЭ пелитов наиболее близок к тренду PASS, а у песчаников напротив наблюдается не только обогащение HREE, но и отсутствие Eu-аномалии. Наличие Се-

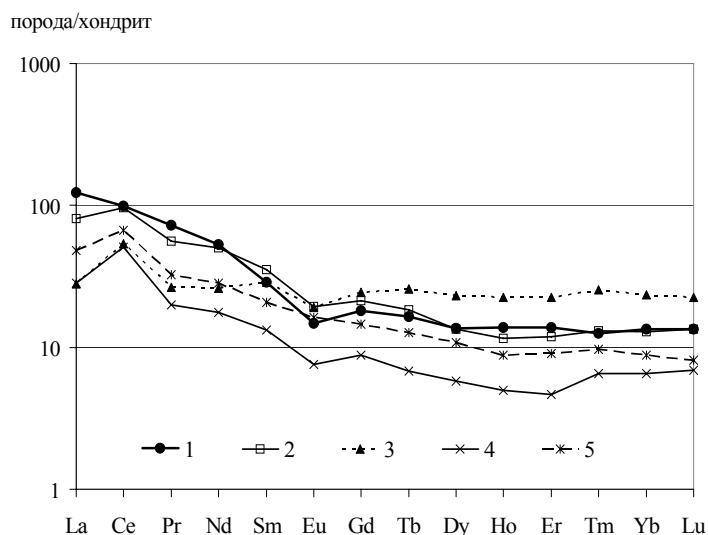


Рис. 1. График сравнения редкоземельных спектров пород якшинской свиты и PASS. 1-PASS; 2-пелит; 3-алевропелит; 4-алевролит; 5-песчаник.

аномалии в данном случае объясняется присутствием хемогенных карбонатов в породе. Собственно вакковые породы не имеют Eu-аномалии, что является унаследованной чертой от материнских пород, представленных основными породами.

Алевропелиты и туффиты качергатской свиты имеют похожие тренды распределения РЗЭ и практически полностью совпадают трендом РЗЭ PASS. Для мелкозерни-

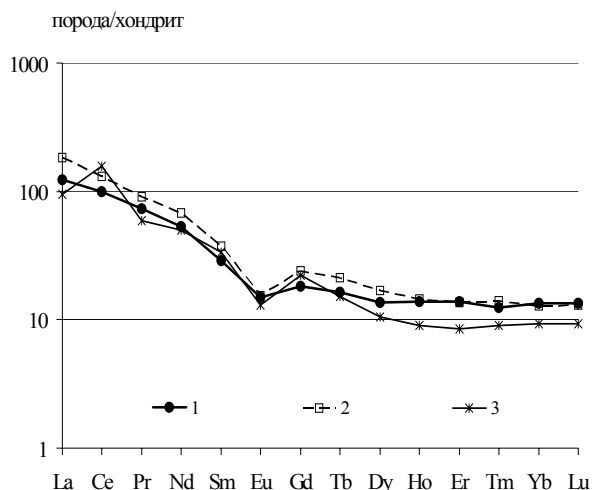


Рис..2. График сравнения редкоземельных спектров пород голоуспенской свиты и PASS. 1-PASS; 2-алевропелиты; 3-кварцевые песчаники.

стых разностей голоуспенской свиты отмечается более высокое к PASS содержание LREE, но с типичным Eu-минимумом (рис. 2). Отличия отмечены только для кварцевых песчаников, для которых характерна Ce-положительная аномалия, связанная с присутствием турмалина среди обломков.

Таким образом, исследование этих двух терригенных толщ еще раз подтверждает вывод о том, что разнообразие в концентрациях редкоземельных элементов является унаследованным от содержаний этих элементов в породах источников сноса. Так по распределению РЗЭ породы байкальской серии подобны среднему составу вскрытой части земной коры (PASS). Для пород якинской свиты источни-

ком сноса послужили основные породы, что отразилось в отличии трендов распределения РЗЭ пород этой свиты от тренда распределения РЗЭ PASS.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 03-05-65030.*

#### Литература

Вещева С.В. Геохимическая специфика отложений байкальской серии (Южное Прибайкалье) // Строение литосферы и геодинамика: Материалы XX Всероссийской молодежной конференции. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2003. С. 79-81.

Вещева С.В., Летникова Е.Ф. Реконструкции обстановок накопления терригенных пород якинской свиты (Витимское плоскогорье) // Современные вопросы геологии. М.: Научный мир, 2003 С. 8-12.

Склярёв Е.В. и др. Комплексы-индикаторы распада суперконтинента Родиния в структурах южного фланга Сибирского кратона. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2001. 78 с.

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

Ножкин А.Д., Туркина О.М., Бобров В.А. // ДАН. 2003. Т. 390. № 6. С. 813-817.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАББРОИДОВ ЮЖНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ

**М.Г. Волкова**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Интерес к габброидам Южного Прибайкалья связан в первую очередь с титаномагнетит-ильменитовой минерализацией, а также с возможностью расшифровки геодинамических обстановок их становления для дальнейших палеогеодинамических реконструкций.

Из изученных в настоящее время массивов, с достаточной долей уверенности, к коллизионным можно отнести габброиды Арсентьевского массива, что же касается габброидов Малоосиновского, Комарского, Асямовского массивов, то на данный момент нет однозначного ответа на вопрос об условиях их формирования. Изучение минералого-геохимических характеристик габброидов с последующей интерпретацией геодинамической обстановки их формирования и является окончательной целью работы.

Малоосиновский массив расположен в метаморфических толщах слюдянского кристаллического комплекса, имеет вытянутую линзообразную форму, контакты с вмещающими породами осложнены зонами разрывных нарушений. Породы массива часто пересекаются гранитами. Комарский и Асямовский массивы по форме, условиям залегания и внутреннему строению схожи с Малоосиновским массивом (Грудинин и др., 1987; Слюдянский кристаллический комплекс, 1981). Породы дифференцированной серии Малоосиновского массива представлены оливиновыми габбро, габброноритами, роговообманковыми габбро, габбро и пироксенитами.

Арсентьевский массив представляет собой лополитообразное тело, сложенное породами габброидной и сиенитовой серий, которые являются последовательными фазами внедрения. Габброиды и сиениты прорваны дайками гранитов и диабазов (Богатиков, 1965, 1966). Породы первой фазы внедрения (дифференцированная габбро-анортозитовая серия) представлены разностями от меланократового до лейкократового состава с общим преобладанием меланократовой составляющей.

По петрографическим характеристикам габброиды сравниваемых массивов схожи (Каневская, 2003). Габброиды характеризуются массивной, полосчатой и трахитоидной текстурами. Структуры пород типичные для габброидов: габбровая, габбро-офитовая, пойкилитовая, на участках, содержащих рудные минералы - сидеронитовая. Породы состоят из плагиоклаза, авгита, оливина, гиперстена, биотита. В габброидах постоянно присутствует керсутит, апатит, шпинель, ильменит, титаномагнетит, магнетит. В габброидах Асямовского массива встречаются крупные зерна шпинели и многочисленные сростки зерен апатита. Габброиды Малоосиновского массива отличается меньшим количеством апатита и шпинели.

Габброиды Арсентьевского массива по сравнению с габброидами других массивов Южного Прибайкалья отличаются более высокой щелочностью.

В габброидах Арсентьевского массива при постоянном коэффициенте фракционирования, концентрации  $TiO_2$  варьируют от 0,24 до 6,21. Для габброидов Малоосиновского массива характерен широкий диапазон изменения коэффициента фракционирования, а по содержанию  $TiO_2$  они поделены на две группы: низкотитанистые (0,4-2 %) и высокотитанистые (2,4-4,4 %) (рис. 1а).

Содержание  $P_2O_5$  в габбро Арсентьевского массива изменяется от 0,09 до 9,4 %, в габбро Малоосиновского массива – от 0,03 до 1,95 %. По содержанию  $P_2O_5$  и  $TiO_2$  среди габброидов Арсентьевского массива можно выделить многочисленную группу, которая характеризуется стабильно высокими содержаниями  $P_2O_5$  (более 2 %), при широком диапазоне вариаций содержаний  $TiO_2$  (рис. 1б). В основной части габброидов массивов Южного Прибайкалья концентрации  $P_2O_5$  не превышают 0,5 %.

Разброс содержаний  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  и коэффициента фракционирования в габбро Малоосиновского массива указывает на высокую дифференцированность пород массива (рис. 1г). На графике зависимости  $MgO$  и  $Al_2O_3$  видно, что главную роль в дифференциации пород Арсентьевского массива играло фракционирование плагиоклаза и моноклинного пироксена (рис. 1в). При дифференциации пород Малоосиновского массива наряду с фракционированием плагиоклаза и моноклинного пироксена, происходит фракционирование оливина и ромбического пироксена (рис. 1г).

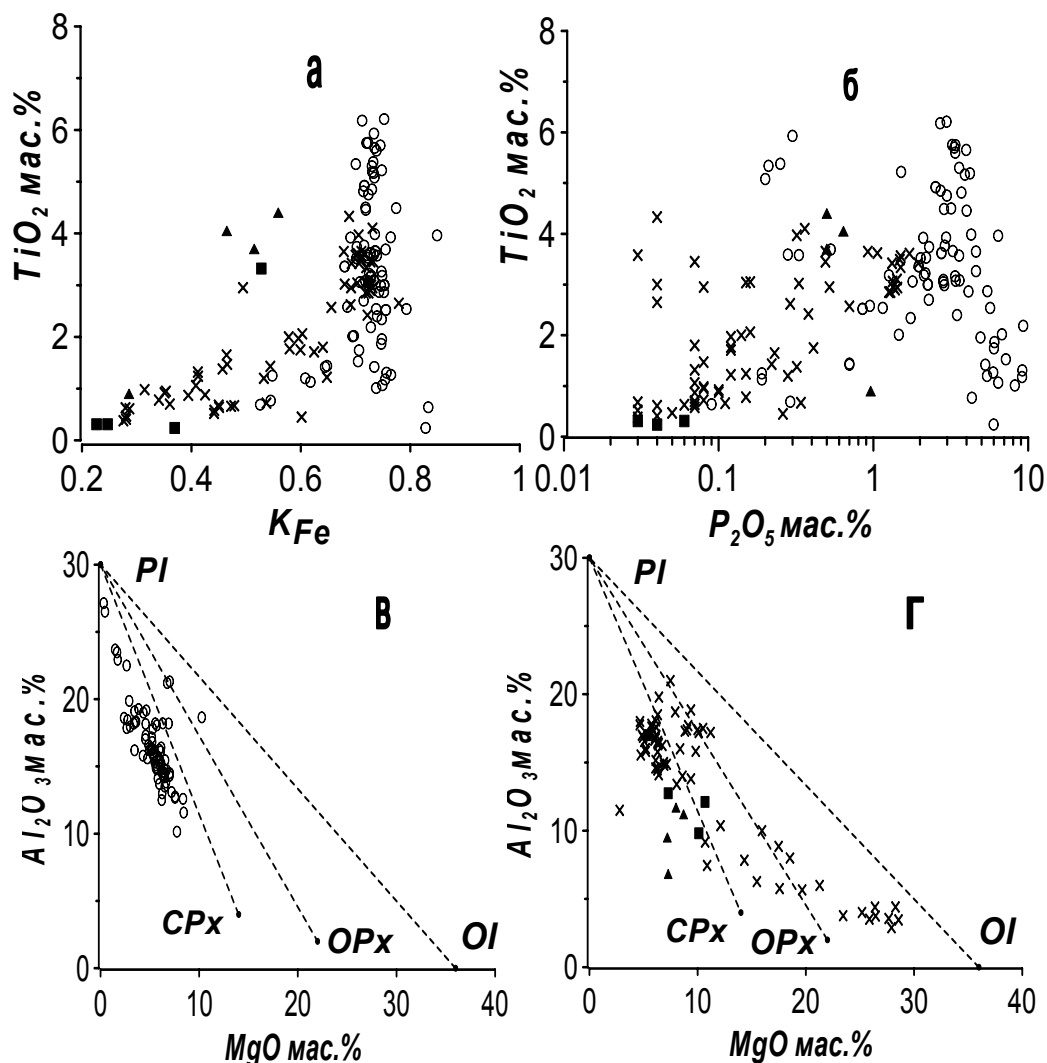


Рис. 1. Соотношение  $TiO_2$  и коэффициента фракционирования  $K_{Fe}$  (а) (в весовых %),  $TiO_2$  и  $P_2O_5$  (б),  $Al_2O_3$  и  $MgO$  (в, г) в габбро Арсентьевского массива и массивов Южного Прибайкалья. На графиках кружками обозначены габбро Арсентьевского, крестиками – Малоосиновского (часть данных (Грудинин и др., 1987)), треугольниками – Асямовского, квадратами – Комарского массивов. Пунктирные линии – рассчитанные линии фракционирования плагиоклаз-клинопироксен, плагиоклаз-ортопироксен, плагиоклаз-оливин.

Из редких элементов наиболее четкими индикаторами этапов магматического процесса являются редкоземельные элементы, Sr, Cr, Ti, V, Ni, Co. В настоящее время мы располагаем данным по содержаниям Sr и элементов группы железа. Диапазон колебаний концентрации Sr габброидах Малоосиновского массива более широкий от 40 до 2200 ppm, чем в габброидах Арсентьевского массива, где концентрации Sr варьируют от 820 до 2510 ppm. Сложный тренд дифференциации Sr в габброидах Арсентьевского массива определяется фракционированием оливина, клинопироксена и плагиоклаза. Тогда как, в габброидах Малоосиновского массива наблюдаются два тренда дифференциации Sr: по линии оливин - клинопироксен и по линии клинопироксен – плагиоклаз (рис. 2).

Отношения  $\text{Cr/V}$  и  $\text{Ni/Co}$  являются индикаторами стадийности в магматическом процессе, так как  $\text{Cr}$  и  $\text{Ni}$  обогащают ранние дифференциаты, а  $\text{V}$  и  $\text{Co}$  поздние, благодаря строению внешней электронной оболочки этих элементов (Мехоношин и др., 1986). На диаграмме  $\text{Cr/V}$  и  $\text{Ni/Co}$  в габброидах Малоосиновского массива наблюдается прямая зависимость и большой разброс значений, который указывает на значительную дифференцированность пород массива на месте его формирования. В габброидах Арсентьевского массива разброс значений на много меньше и при почти постоянных  $\text{Cr/V}$  отношениях наблюдается некоторые вариации  $\text{Ni/Co}$  отношений, минимальное значение которых значительно ниже, чем в Малоосиновском массиве (рис. 3). Все это говорит о том, что родоначальная магма пород Арсентьевского массива, возможно, дифференцировалась в промежуточной камере.

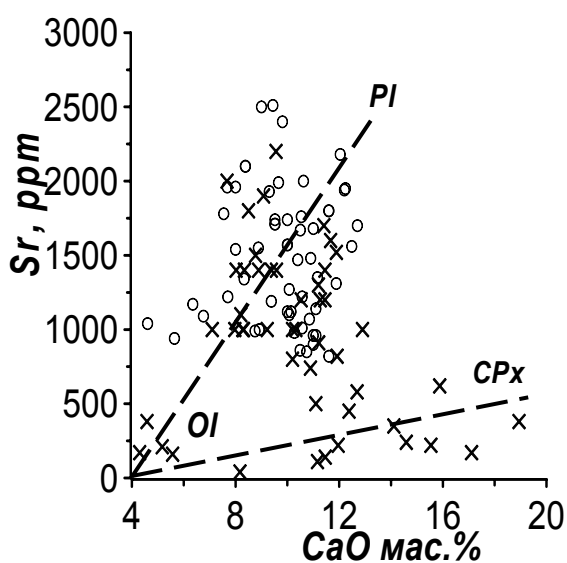


Рис. 2. Соотношение  $\text{Sr}$  и  $\text{CaO}$  в габбро Арсентьевского массива (кружки) и Малоосиновского массива (крестики) (часть данных (Грудинин и др., 1987)); пунктирные линии – предполагаемые линии фракционирования оливин-клинопироксен и оливин-плагиоклаз.

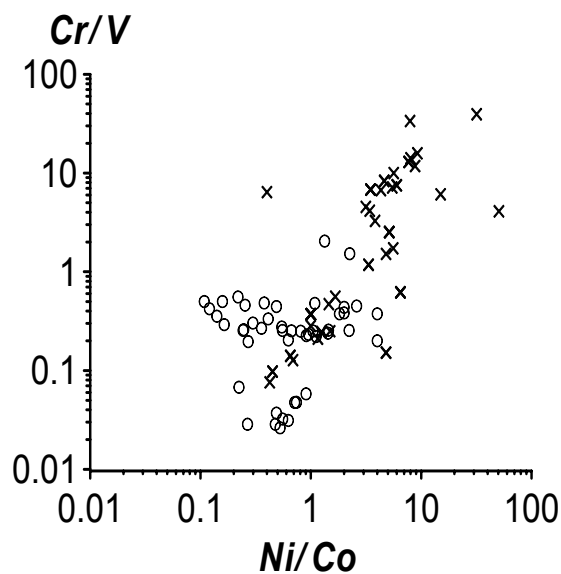


Рис. 3. Зависимость  $\text{Cr/V}$  и  $\text{Ni/Co}$  в габбро Арсентьевского массива и массивов Южного Прибайкалья. На графике кружками обозначены габбро Арсентьевского, крестиками – Малоосиновского (часть данных (Грудинин и др., 1987)).

Какова геодинамическая природа габброидов Малоосиновского, Комарского, Асямовского массивов – вопрос дальнейших исследований, но, судя по имеющимся геохимическим данным (концентрациям  $\text{Sr}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ), на данном этапе исследования можно отнести их к островодужным.

Таким образом, установлено, что габброиды Арсентьевского массива являются по сравнению с габброидами Малоосиновского, Комарского, Асямовского массивов более щелочными магниезальными, высокотитанистыми и высокофосфорными, что связано с условиями формирования интрузий и исходной магмой.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 01-05-97257.*

#### Литература

- Богатилов О. А. Петрология металлогения габбро-сиенитовых комплексов Алтае-Саянской области. М.: Наука. 1966.  
 Богатилов О. А. Состав и генетические особенности титаномагнетитовой минерализации в Арсентьевском массиве Бурятии // Особенности формирования базитов и связанной с ними минерализации. М.: Наука. 1965.  
 Грудинин М. И., Меньшагин Ю. В. Ультрабазит-базитовые ассоциации раннего докембрия. – Новосибирск: Наука. 1987.  
 Каневская М. Г. Сравнительная характеристика габброидов Южного Прибайкалья и Арсентьевского массива // Строение литосферы и геодинамика: Материалы XX Всероссийской молодежной конференции. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2003. С.139-140.  
 Мехоношин А. С., Глазунов О. М., Бурмакина Г. В. Геохимия и рудоносность метагабброидов Восточного Саяна. – Новосибирск: Наука, 1986.  
 Слюдянский кристаллический комплекс / Васильев Е. П., Резницкий Л. З., Вишняков В. Н., Некрасов Е. А. – Новосибирск: Наука, 1981.

## МЕТАТЕРРИГЕННЫЕ ПОРОДЫ АРЗЫБЕЙСКОГО ТЕРРЕЙНА (ЛИТОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ, ИСТОЧНИКИ СНОСА).

**Н.В. Дмитриева**

*Институт геологии СО РАН, Новосибирск*

По современным представлениям Арзыбейский блок вместе с Канским, Дербинским, Шумихинским и двумя ветвями Кувайской вулканической зоны входит в состав неопротерозойского аккреционного пояса, обрамляющего Сибирский кратон с юго-запада и юга (Ножкин, 2004). Одним из индикаторов состава и условий формирования коры, рассматриваемых блоков являются терригенные осадки.

Цель настоящей работы - на основании изучения литологии и геохимии метатерригенных пород Арзыбейского террейна определить состав метаосадков, а также степень выветривания детритового материала и особенности источников сноса, что позволяет обосновать обособленную эволюцию данного блока коры до аккреции с окраиной Сибирского кратона.

Арзыбейский террейн расположен в междуречье Мана-Бол. Арзыбей-Крол. Вдоль его СЗ окраины метаморфические толщи несогласно с конгломератами в основании перекрыты венд-кембрийскими отложениями Манского прогиба. Все остальные границы тектонические. В строении стратифицированного разреза выделяют две толщи. Нижняя представлена преобладающими полевошпатовыми амфиболитами, амфиболовыми и биотит-амфиболовыми гнейсами и подчиненными биотитовыми гнейсами. Верхняя толща обнажается в ядерных частях узких синклинальных складок. Кроме того, ее тектонически ограниченный выход с моноклиальным залеганием и падением на юго-запад картируется по северо-восточному краю глыбы. Это по сути дела тектоническая пластина, сложенная биотит-амфиболовыми и биотитовыми гнейсами и надвинутая на породы нижней толщи и плагиогранитоиды Большеарзыбейского массива. Интрузивные образования представлены габброидами, плагиогранитоидами Большеарзыбейского и Кувайского и гранитами Широкологского массивов.

Рассматриваемые гнейсы верхней толщи имеют явно полосчатую текстуру. Структура пород мелкозернистая лепидогранобластовая, иногда неоднородная с крупными зернами плагиоклаза. Основу минерального состава гнейсов составляют Pl (30-60 %), Qu (20-40 %), Bi/Amf (5-25 %), из акцессорных минералов очень характерными являются турмалин и округлой формы циркон, как правило расположенный между зернами породообразующих минералов. По содержанию SiO<sub>2</sub> гнейсы варьируют от 63,41 до 75,48 %. Для этих пород характерны довольно низкие содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11,6-14,2 %) и TiO<sub>2</sub> (0,15-0,4 %), высокие (MgO+FeO)=7-12 %. Повышены содержания Cr (44-205 г/т) и Sc (12-25,6 г/т) относительно среднего уровня метаматематических пород Арзыбейского блока соответствующей кремнекислотности. Среди прочих особенностей химического состава гнейсов необходимо отметить довольно высокие содержания Sr (176-680 г/т) и низкие Th (1,6-3,2 г/т). Гнейсы имеют умеренно фракционированные спектры распределения РЗЭ с (La/Yb)<sub>n</sub> = 5,6-6,1 и низкое общее содержание лантаноидов.

Изученные породы имеют, скорее всего, метаосадочное происхождение. Это подтверждается прежде всего нетипичными для магматических пород корреляционными связями химических элементов (отсутствием прямой корреляции Th и SiO<sub>2</sub>, положительной корреляцией K<sub>2</sub>O с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>), а также обогащенностью пород бором (о чем говорит присутствие турмалина) и наличием прослоев карбонатов. Этого мнения придерживались и предыдущие исследователи (Туркина и др., 1993).



Все гнейсы характеризуются низкими величинами индекса химического выветривания ( $CI_A = 45-60$ ), следовательно, их протолиты были представлены слабо дифференцированными осадками типа граувакк. Поскольку состав граувакк зависит от состава источника, который определяется породными ассоциациями в области эрозии, они могут быть использованы в качестве пород-индикаторов геодинамических обстановок питающей провинции. На диаграмме М. Бхатия La-Th-Sc составы метатерригенных пород Арзыбейского террейна соответствуют грауваккам океанических островных дуг (рис. 1).

Рассматривая метаграувакки нижнего течения р. Мал. Арзыбей, предыдущие исследователи (Ножкин и др., 2001) показали, что формирование их протолита могло являться результатом размыва пород, обнаженных в пределах самого Арзыбейского блока, что вполне согласуется с низкой величиной  $CI_A$  осадочного материала. Высокие содержания Sr и  $(La/Yb)_n$  с одной стороны и повышенные содержания Sr, Ni наряду с низкими содержаниями РЗЭ с другой свидетельствуют о наличии в источнике сноса двух компонент – кислой и мафической. Согласно тройной диаграмме (Garghcia et al., 1994) изученные метаграувакки могли быть получены путем смешения обломочного материала, полученного из толеитовых базальтов и тоналитов Арзыбейского блока (рис. 2).

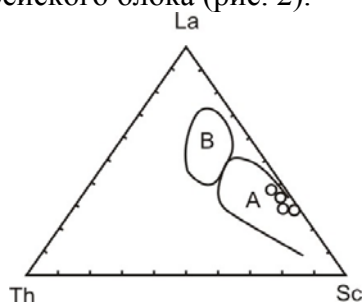


Рис. 1. Положение составов метаграувакк Арзыбейского террейна на дискриминантной диаграмме М. Бхатия (Bhatia, 1983). А – океанические островные дуги, В – континентальные островные дуги.

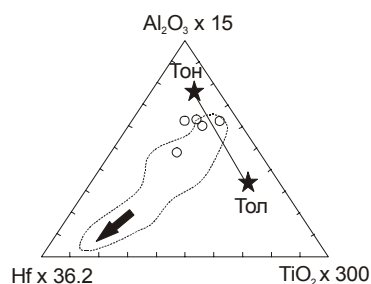


Рис. 2.  $(Al_2O_3 \times 15)-(Hf \times 36.2)-(TiO_2 \times 300)$  – тройная диаграмма. Пунктирная линия – область фанерозойских песчаников. Стрелка указывает увеличение зрелости песчаников. Тон – средний тоналит, Тол – средний толеитовый метабазацит Арзыбейского блока.

На диаграмме Co/Th-La/Sc точки составов метаосадков Арзыбейского террейна отклоняются от линии двухкомпонентного смешения (рис. 3). Это может быть объяснено присутствием в составе источника сноса компонента, имеющего более высокие содержания Th. Им могут быть биотитовые и гранат-биотитовые ортогнейсы с содержанием Th 3,1-8,1 г/т (Туркина, 2002).

С помощью диаграммы Sr/Ti-Hf/Yb модельный состав источников сноса можно определить так: 45-70 % кислые магматиты тоналитового состава, 30-55 % - основные (рис. 4). Отклонение точек в область повышенных значений Sr/Ti может быть следствием наличия в источнике сноса габброидов с содержаниями Sr 214-350 г/т, итродулирующих метадацит-андезит-базальтовую толщу Арзыбейского блока.

И Арзыбейский и Канский блоки являются фрагментами островодужной коры (Ножкин и др., 2001), но химический состав их метаосадков имеет существенные различия (рис. 5). Весьма низкий уровень содержания в метатерригенных породах Арзыбейского блока несовместимых элементов (Th, Rb, Zr, Hf, LREE) указывает на их принадлежность к отложениям незрелых океанических дуг, напротив, заметная обогащенность метаосадков Канского блока Ti, Zr, LREE, Th, Rb, Nb свидетельствует об их образовании в условиях развитых островных дуг (Ножкин и др., 2001). Все это позволяет говорить о разобщенности и независимости формирования коры этих блоков, т.е. до приращения Арзыбейского блока к Сибирскому протоконтиненту.

Совместный метаморфизм пород Канского, Арзыбейского блоков и окраины Сибирского кратона (Бирюсинский выступ) был проявлен только на рубеже 560-550 млн. лет (Ножкин, 2004).



Рис. 3. Диаграмма Co/Th-La/Sc (Тейлор, Мак-Леннан, 1988), демонстрирующая модель двухкомпонентного смешения, для метаосадков Арзыбейского блока. Тоналит - средний тоналит Большеарзыбейского массива, толейт - средний толейтовый метабазацит.

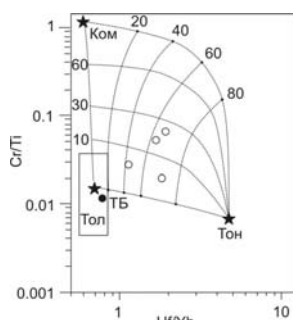


Рис. 4. Диаграмма Cr/Ti-Hf/Yb (Fleche et al, 1996) моделирующая смешение коматиитов, базальтов, тоналитов. Ком - коматииты, Тол - толейтовые базальты, ТБ - средний толейтовый метабазацит Арзыбейского блока, Тон - средний тоналит Большеарзыбейского массива.

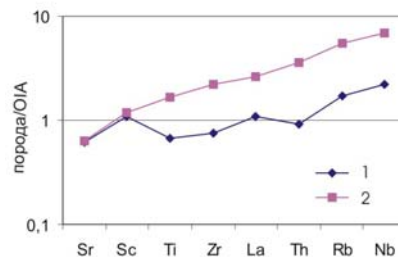


Рис.5. Мультиэлементные спектры, нормированные по грауваккам океанических островных дуг (OIA) (Бхатия, 1986), для метаосадков Арзыбейской (1) и Канской (2) глыб.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 01-05-65160).*

#### Литература

- Ножкин А.Д. Этапы формирования и эволюция континентальной коры в докембрии юго-западной окраины Сибирского кратона // Эволюция тектонических процессов в истории Земли: Материалы XXXVII Тектонического совещания. – Новосибирск. – Т.1. - 2004. – 326 с.
- Ножкин А.Д., Туркина О.М., Бибикина Е.В., Пономарчук В.А. // Геология и геофизика - 2001. - Т.42. - №7. С. 1058-1078.
- Туркина О.М., Ножкин А.Д., Бобров В.А. // Геология и геофизика 1993. - №7. С. 35-44.
- Туркина О.М. // Геология и геофизика. 2002. Т.43. - №5. С.418-431.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора ее состав и эволюция. М.: Мир. 1988. 384 с.
- Bhatia M.R. // J.Geology. 1983. V.91. P. 611-627.
- Garcia D., Fontelles M., Moutle J. // Journal of Geology. – 1994. V.102. P. 411-422.
- La Fleche M.R. and Camire G. // Can. J. Earth Sci. – 1996. P. 676-690.

## РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАББРОИДОВ КРУЧИНИНСКОГО КОМПЛЕКСА ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

**М.В. Елизарова**

Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск

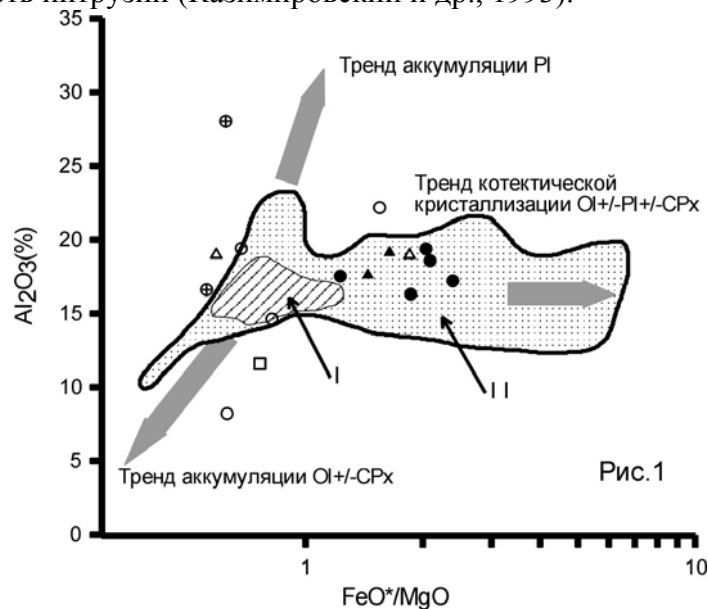
Кручининский интрузивный комплекс, распространенный в Западно-Становой структурно-формационной зоне Забайкалья, впервые выделен в работе (Тихомиров и др., 1964). Согласно современным легендам геологических карт, например (Геологическое..., 1997), в объеме этого комплекса объединяются основные, средние и ультраосновные породы, образующие непрерывный ряд от дунитов до диоритов, которые слагают расслоенные согласные и секущие тела площадью до первых км<sup>2</sup> среди докембрийских образований и раннепалеозойских гранитоидов, прорываясь последними (Геологическое..., 1997). Многочисленные мелкие интрузивные тела (до первых км) комплекса протягиваются полосой шириной до 100 км

вдоль южной границы Западно-Становой структурно-формационной зоны, ограниченной на юге Монголо-Охотским швом. По своему петрографическому составу интрузивные образования комплекса могут быть отнесены к дунит-троктолит-габбровой или сиенит-габбровой формациям. Вещественные характеристики пород комплекса на настоящее время практически отсутствуют, что делает невозможной корректную геохимическую типизацию габброидов и затрудняет интерпретацию их геодинамической природы.

К эталонным объектам могут быть отнесены Вершино-Дарасунская и Дибкоша-Холонгатуйская группы выходов, первая из которых входит в состав раннепалеозойского ядра Вершино-Дарасунской мезозойской вулканоплутонической структуры (Казимировский и др., 1992), а вторая представляет крупный ксенолит среди гранитоидов Нижне-Ингодинского батолита в нижнем течении р. Ингода. Небольшие по площади выходы габброидов комплекса расположены в пределах Алеурского хребта, где они также присутствуют в виде ксенолитов в раннепалеозойских гранитоидах.

**Вершино-Дарасунская группа выходов.** В этом районе кручининский комплекс представлен «пестрой» серией пород, что обусловлено, помимо исходного их разнообразия, широким развитием наложенных процессов, связанных с многоактными воздействиями более поздних проявлений гранитоидного магматизма в регионе. Среди пород преобладают в разной степени амфиболизированные и гранитизированные пироксен-роговообманковые диабазы и габбро-диабазы, прорванные небольшими телами среднезернистых габбро неправильной, реже дайкообразной формы.

С этими габброидными ксенолитами пространственно связан Дорожнинский массив ультраосновных пород - серпентинизированных плагиоклазовых дунитов и плагиоклазовых перидотитов, троктолитов и анортозитов, слагающих ритмично-расслоенную часть интрузии (Казимировский и др., 1993).



● 1 ○ 2 ⊕ 3 □ 4 ▲ 5 △ 6

Рис. 1. Взаимосвязь концентраций  $Al_2O_3$  и коэффициента фракционирования ( $FeO^*/MgO$ ) габброидов Дибкоша-Холонгатуйской группы выходов (1 – амфиболовые габбро, 2 – кумулятивные образования первого типа, 3 – кумулятивные образования второго типа, 4 - горнблендит) и Алеурского хребта (5 – амфиболовые габбро, 6 – кумулятивные габбро). Римскими цифрами обозначены: I – поле первичных составов базальтов N-MORB, E-MORB, BABB, и II – поле составов базальтов COX, задуговых и окраинно-континентальных бассейнов по многочисленным литературным данным.

**Дибкоша-Холонгатуйская группа выходов** занимает площадь около 20 км<sup>2</sup>. Наиболее распространенным типом пород являются мелко- среднезернистые амфиболовые габбро. В подчиненном количестве встречаются грубо переслаивающиеся средне-крупнозернистые до пегматоидных меланократовые и лейкократовые габбро с линзами крупно- до гигантозернистых горнблендитов.

**Алеурский хребет.** Здесь породы кручининского комплекса выходят в виде мелких ксенолитов габброидов площадью до первых км<sup>2</sup> среди раннепалеозойских гранитоидных батолитов (Геологическое..., 1997). В пределах некоторых ксенолитов устанавливаются элементы грубой расслоенности, выраженные в чередовании лейкократовых и меланократовых разновидностей габбро с постоянными переходами между ними.

Все исследованные образования на классификационной диаграмме SiO<sub>2</sub>-(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) располагаются в поле серий основных пород нормальной щелочности (Le Bas et al., 1986). По характеру изменения содержаний Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от степени фракционированности пород (рис. 1) их составы могут быть разделены на три группы. К первой могут быть отнесены габброиды, состав которых меняется согласно принципиальному тренду котектической кристаллизации базальтовых магм, последовательно сдвигаясь в область все более железистых составов при практически неизменном содержании глинозема. Ко второй группе могут быть отнесены кумулятивные образования, обогащенные плагиоклазом в процессе фракционирования расплава. Составы этих пород резко обогащаются глиноземом при практически постоянном отношении FeO\*/MgO. Третья группа пород формируется в результате аккумуляции в расплаве темноцветных минералов – оливина и клинопироксена, что ведет к резкому росту магнезиальности (уменьшению величины FeO\*/MgO) и уменьшению глиноземистости кумулятивных образований. В составе Дибкоша-Холонгатуйских габброидов проявлены все три породные группы, а среди габброидов Алеурского хребта – первой и второй групп.

Спектры нормированных содержаний редкоземельных элементов (REE) в пироксен-амфиболовых габброидах Вершино-Дарасунской группы (рис. 2) характеризуются повышенными содержаниями легких REE, превышающих хондритовый уровень в 40-90 раз с резко дифференцированным спектром распределения редкоземельных элементов (La/Yb(N) = 4,09-4,24).

Европиевые минимумы практически не проявлены (Eu/Eu\* = 0,87-0,98). Для кумулятивных образований (плагиоклазовых дунитов и троктолитов) характерны существенно более низкие уровни накопления всех REE (La/Yb(N) = 2,64-4,72) с европиевыми максимумами (Eu/Eu\* = 1,51-3,27).

Дифференцированные габброиды Дибкоша-Холонгатуйской группы характеризуются таким же высоким уровнем накопления легких редкоземельных элементов (при La/Yb(N) = 6,19-9,86), при Eu/Eu\* = 1. Среди кумулятов по характеру распределения REE здесь можно выделить два типа составов. Первый тип характеризуется субгоризонтальным спектром распределения REE иногда со слабым обогащением легкими лантаноидами (La/Yb(N) = 1,55-4,57 при Eu/Eu\* = 1,06-1,36). Кумуляты второго типа имеют значительно более высокие содержания легких REE и очень низкие – тяжелых REE, что обуславливает существенно более дифференцированный спектр их распределения (La/Yb(N) = 3,76-15,23 при Eu/Eu\* = 1,54-3,22). Состав горнблендита по уровню накопления легких REE занимает промежуточное положение между составами габбро и кумулятов первого типа и совпадает с составами габбро в области тяжелых REE.

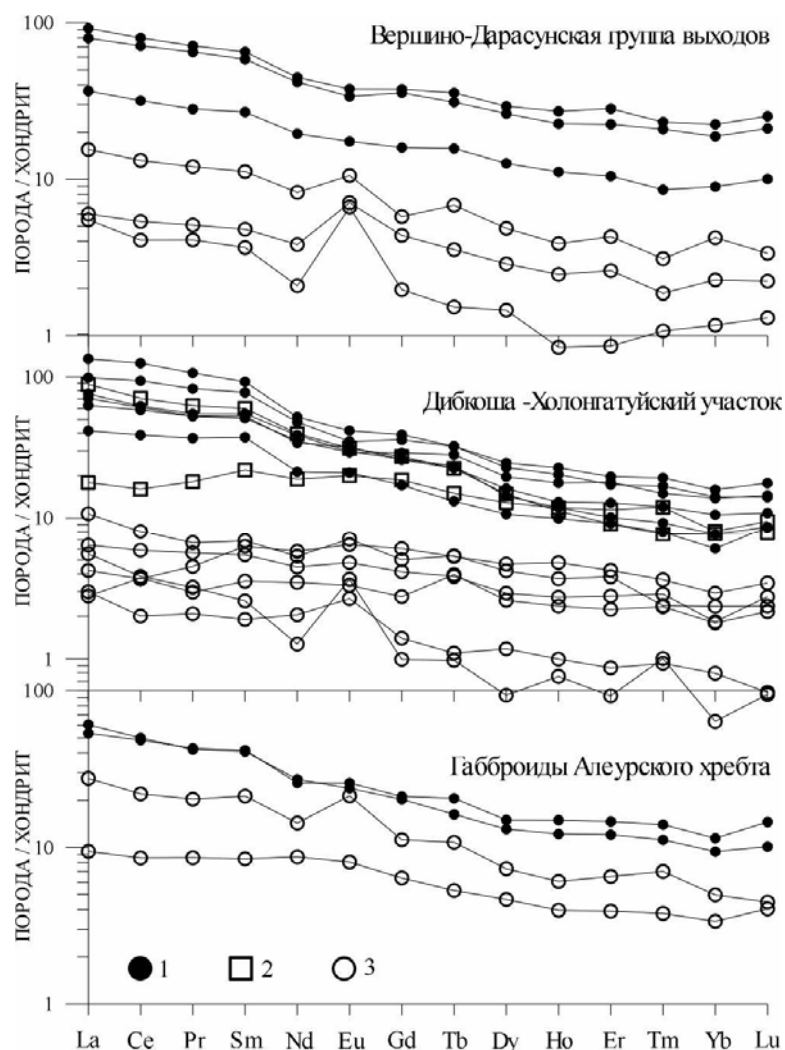


Рис. 2. Спектры распределения REE в габброидах и кумулятивных образованиях Вершино-Дарасунской и Дибкоша-Холонгатуйской (ДХ) группы выходов, а также массивов Алеурского хребта. Цифрами обозначены: 1 – составы умеренно магнезиальных дифференцированных габбро; 2 – горнблендит; 3 – кумулятивные образования (для ДХ группы – кумуляты первого типа); 4 – кумуляты второго типа для ДХ группы выходов.

Уровни содержаний лантаноидов в габброидах Алеурского хребта сходны с уровнями пород Дибкоша-Холонгатуйской группы выходов ( $La/Yb(N) = 4,68-6,46$  при  $Eu/Eu^* = 1$ ). Кумулятивные образования также имеют отчетливо дифференцированные спектры распределения лантаноидов с  $La/Yb(N) = 2,79-5,54$  при существенных вариациях  $Eu/Eu^* = 1,07-1,67$ .

Особенности редкоземельных характеристик исследованных габброидных серий показывают, что родоначальными расплавами для них являлись базальтовые магмы с повышенными уровнями концентраций редких земель, характерных для субщелочных пикритов. Основной магматизм такого типа широко распространен в геодинамических обстановках растяжения континентальной земной коры: континентальных и окраинно-континентальных рифтах. Возможно, что образования кручининского комплекса фиксируют обстановку растяжения на окраине Сибирского палеоконтинента в начале раннего палеозоя.

#### Литература

Геологическое строение Читинской области. Объяснительная записка к геологической карте масштаба 1:500 000. Чита. 1997. С. 239.

Казимировский М.Э., Плюснин Г.С., Смирнов В.Н., Фефелов Н.Н. // Геология и геофизика. 1992. №1. С.65-70.

Казимировский М.Э., Зорина Л.Д., Куликова З.И. Эволюция палеозойского ультраосновного и основного магматизма Дарасунского рудного района. // Минералогия, петрография, литология. 1993.

Тихомиров Н.И., Козубова Л.А., Тихомиров И.Н. и др. Интрузивные комплексы Забайкалья. Москва: Недра. 1964.

Le Bas M.J., Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B. // J. Petrology. 1986. V.27. P.745-750.

## **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАСОМАТИЗИРОВАННЫХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД – КАК КРИТЕРИИ ДЛЯ ПОИСКОВ «СЛЕПЫХ» КИМБЕРЛИТОВЫХ ТЕЛ. (ЮГ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ)**

**Д.А. Кошкарев, В.А. Заравняев**

*Институт земной коры СО РАН, Иркутск*

При изучении отложений нижнего карбона в бассейне р. Тармы (правый приток р. Уда), как потенциального коллектора алмаза и минералов-спутников были обнаружены мало мощные тальк-серпентиновые прожилки. В разрезах коллектора и подстилающих пород наличие слоев содержащих значимое количество доломита, по которым могли образоваться подобные прожилки в приконтактных зонах трапповых интрузий не установлено. Поэтому наличие магнезиальных минералов вызвало определенный поисковый интерес.

Более детальное изучение нижнекарбонных и подстилающих их нижнесилурийских, средне- верхнеордовикских отложений в границах развития тальк-серпентиновых прожилков показало, что породы подверглись интенсивному магнезиальному метасоматозу. Большинство осадочных пород, особенно известковистые разновидности, были переработаны в кальцитовые и гидрослюдисто-кальцитовые вторичные породы, основу которых составляет кальцит (70-90 %), представленный обычно двумя морфогенетическими разновидностями. Первая, наиболее ранняя генерация кальцита тонкозернистого строения насыщена мелкими вкрапленниками лимонитизированных гидроокислов железа (3-5 %). В составе кальцитов отмечаются заметные содержания примесей оксидов железа (0,17-0,46 мас.%), MnO (0,16-34 мас.%), MgO (0,44-0,89 мас.%), характерные для карбонатов с температурой кристаллизации выше 300-350 °С.

Вторая разновидность кальцита крупнозернистого строения образует сетчатые, плосчатые жилковидные обособления, развивающиеся по трещинно-пустотным пространствам породы. Более поздние грубозернистые агрегаты кальцита включают округлые, эллипсоидные выделения серпентина (5-10 %) размером 0,5-1,5 мм, скопления (до 3-5 %) слабо анизотропного граната (0,1-0,2 мм) с отчетливой кристаллографической огранкой, рудные минералы (до 8 %): магнетит, сфен, рутил. Магнетит часто концентрируется вокруг серпентиновых выделений, создавая кольцевую псевдоморфную структуру.

Гидрослюдисто-кальцитовые метасоматиты содержат до 20-25 % разнообразных слоистых минералов, которые замещают кальцит ранней генерации и осадочные минералы: доломит, полевые шпаты, кварц.

По данным термического и рентгенофазового анализа слоистые минералы представлены упорядоченными триоктаэдрическими хлорит-сметкитами, в которых хлоритовые слои представлены магнезиально-железистыми разновидностями, а сметкитовые – сапонитом. Проведенный химический анализ смешаннослойных хлорит-сметкитовых образований показал, что несмотря на викарирующие количества оксидов алюминия, железа, кальция и калия, их основу составляет MgO.

Помимо хлорит-сметкитов в метасоматитах встречаются в разных количествах магнезиальные хлориты типа пеннина, шериданита, серпентины (Al-лизардиты, лизардит с примесью хризотила) с высоким содержанием оксида алюминия, вермикулит, гидробиотит, тальк, бейделлит. В ассоциации с серпентином отмечаются магнетиты с повышенными микропримесями оксидов магния, марганца, кальция и в отдельных зернах – титана. Присутст-

вие кремния в структуре магнетитов свидетельствует о их кристаллизации при температуре 350-500 °С.

Таким образом, нижнесилурийские породы балтуриной свиты и, в меньшей мере, отложения баероновской и бадарановской свит интенсивно переработаны, как уже отмечалось, магнизиальным среднетемпературным (не ниже 350 °С) метасоматозом с последующими гидротермальными (оталькование, сапонитизация, серпентинизация, низкотемпературная кальцитизация и окварцевание) преобразованиями. Изменения осадочных пород сопровождалось привнесением таких элементов, как титан, цирконий, в меньшей мере, хром, никель. Кроме того, при детальном изучении кернового материала скважин в интервалах 30-70 м, а также 65-109 м были обнаружены разнонаправленные инъекционные прожилки мощностью от нескольких миллиметров до первых сантиметров гипабиссальных пород с порфиrowой, нередко с признаками флюидалности, текстурой.

Большинство из них располагается параллельно плоскостям отдельности и слоистости осадочных пород. Контакты с вмещающими породами часто нечеткие, замаскированные наложенной кальцитизацией и серпентинизацией. Но на отдельных участках улавливается явно их секущий характер.

Микроскопически породы представлены викарирующими количествами (5-30 об.%) псевдоморфоз по оливину и пироксену. Псевдоморфозы сложены среднезернистым карбонатом с магнетитом и/или серпентином, смешаннослойными минералами группы хлорита-сапонита. Основная масса состоит из тонкозернистого с пылеватым рудным карбоната, ассоциирующего с переменным количеством волокнистого субстрата серпентин-хлорит-сапонитового состава. В основной массе отмечаются выделения рудных минералов (до 15-25 об.%). Нередко встречаются мелкие лейсты флогопита, частично замещенного гидрослюдой.

Петрохимическое исследование прожилков гипабиссальных порфиrowых пород показало их близость по содержанию как основных ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), так и второстепенных ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) окислов к щелочно-ультраосновному ряду. Следует при этом отметить, что из-за малой мощности прожилков в пробы неизбежно попадал материал вмещающих пород, тем самым происходило разбавление и, как следствие, снижение концентраций отдельных элементов. Тем не менее, породы прожилков заметно обогащены титаном, калием, фосфором, а также цирконием, хромом, ванадием, отличаясь тем самым от метасоматитов.

В таблице приведены петро- и геохимические характеристики метасоматически преобразованных осадочных пород баероновской нижней карбона, балтуриной свиты нижней силура и бадарановской свиты средне- верхнего ордовика, а также прожилков гипабиссальных порфиrowых пород.

Приведенные данные позволили предположить наличие «слепого» щелочно-ультраосновного тела под осадочной толщей. Для более точного заложения скважин колонкового бурения и с целью подсечения возможных выходов на современной поверхности жиллообразных магматических проявлений «слепого» тела в верховьях руч. Думовский (приток р. Тарма) была проведена литохимическая съемка по содержанию микроэлементов характерных для ультраосновных пород – никеля, хрома и кобальта. Количественным спектральным методом было проанализировано 505 проб отобранных с шагом 50 м, по центральным профилям со сгущением до 25 м.

Таблица

Геохимическая характеристика метасоматически преобразованных осадочных пород и щелочно-ультраосновных прожилков (г/т)

Метасоматиты	№ п/п	№ пробы	Ti	Cr	Ni	Co	V	Zr
	1	19/18	1000	25	14	4.3	77	ПО
	2	19/54.8	1500	57	35	12	100	160
	3	19/56	1700	68	34	11	77	250
	4	19/61.5	1600	66	27	9.6	40	140
	5	19/65	900	40	20	9	60	74

	6	33/58	900	33	12	6.6	28	190
	7	33/59.5	1300	37	11	5	25	160
Прожилки щелочно- ультраосновных пород	1	19/84	1800	80	39	9	ПО	170
	2	19/107.3	3400	120	32	9.7	85	280
	3	33/60.6	3000	90	33	11	80	400
	4	33/56	1800	60	26	6.5	100	300

На площади литохимической съемки установлены контрастные аномалии хрома, никеля и кобальта: содержание микроэлементов намного выше, чем в осадочных породах и траппах. Содержание Cr на аномальных участках достигает 170 г/т, Ni – 105 г/т, Co – 35 г/т. Учитывая тот факт, что объектом опробования в основном, являются кварцевые тонкозернистые песчаники баероновской свиты с минимальными (на уровне фона и ниже) концентрациями хрома, никеля и кобальта, можно предполагать, что выявленные аномалии генерированы «слепым» магматическим телом.

С целью поиска и уточнения формы залегания предполагаемого магматического тела с ультраосновной пройдены четыре скважины. Все скважины вскрыли субпластовую интрузию долеритов (мощностью до 55,7 м), сложенную в основном мелкокристаллическими оливинсодержащими и оливиновыми долеритами. Отложения бадарановской свиты в зоне экзоконтакта претерпели незначительные изменения, выраженные в слабом ороговиковании и осветлении. На глубине 110 м в долеритах тремя скважинами зафиксирована субвертикальная зона дробления с лимонитизацией, хлоритизацией и пиритизацией.

Скважинами вскрыты субвертикальные секущие прожилки (мощность от 0,5 до 5 см) брекчированных щелочно-ультраосновных пород, замещенных серпентин-монтмориллонит-карбонатным материалом.

Следует отметить, что подобные образования в пределах Иркутского амфитеатра обнаружены впервые, причем прямым поисковым признаком послужило проявление в терригенно-осадочных породах магнезиального метасоматоза со специфической геохимической нагрузкой. Другими словами, разработка поисковых критериев, основанных на геохимических признаках, несомненно окажет влияние на эффективность алмазописковых работ в южных районах Сибирской платформы, особенно это касается поисков рудных тел не выходящих на дневную поверхность.

## ИЗОТОПНЫЙ ВОЗРАСТ КИСЛЫХ ВУЛКАНИТОВ БОЛЬШЕЗЕРСКОЙ СТРУКТУРЫ. ЗАПАДНАЯ КАРЕЛИЯ

**А.В. Матреничев\*, Е.С. Богомолов\*\***

\*СПбГУ, Санкт-Петербург

\*\*ИГГД РАН, Санкт-Петербург

Восточная часть Костомукшко-Гимольского зеленокаменного пояса трассируется цепочкой узких протяженных трогообразных зеленокаменных структур. Наиболее крупная Большезерско-Хедозерская структура протягивается в субмеридиональном направлении на 25 км между озёрами Большозеро на севере и Хедо на юге. В пределах участка выделяется комплекс основания, представленный мигматитами и гнейсо-гранодиоритами, трог, выполненный вулканогенно-терригенными образованиями гимольской серии лопия, мульда, сложенная преимущественно вулканогенными образованиями сумий-сариолийского структурного яруса, которая несогласно перекрывает лопийский трог и комплекс основания. Большезерско-Хедозерский трог в структурном отношении представляет собою узкую сжатую, местами изоклираль-



ную синклиналь с шарниром, полого погружающимся на север (Миллер, 1988). Соответственно полоса выхода пород гимольской серии постепенно расширяется в северном направлении: на юге она составляет первые сотни метров, в районе Большезера – 3 км.

На юге структуры разрез гимольской серии начинается с гранат биотитовых, иногда со ставролитом, лейкократовых гнейсов, отвечающих по химизму песчаникам (Милькевич, Мыскова, 1998). Выше они сменяются переслаиваниями тонкослоистых гранат - биотитовых гнейсов и сланцов. Гнейсы содержат около 5-10 % темноцветных минералов, тогда как содержание этих минералов в сланцах примерно 60 %. В основном слоистость сильно дезинтегрирована, но в некоторых обнажениях удается наблюдать отчетливую градационную слоистость, которая выражается в постепенных переходах между светлыми (гнейсовыми) и темными (сланцевыми) слоями. Многократные переходы говорят о том, что это ритмичность типа флишевой. Соответственно гнейсовый слой отвечает песчанику, а сланцевый – существенно глинистому осадку. Мощность этой пачки не превышает 500 м.

Вышележащие породы представлены однородными мелкозернистыми биотит-амфибол-плаггиоклазовыми сланцами мощностью до 200 м, по химизму отвечающие метаандезитам. Эти породы резко сменяются метаморфизованными кислыми эффузивами, неполная мощность которых не превышает 100 м. Кислые эффузивы представляют собой высококремнистые существенно калиевые риолиты. U-Pb возраст цирконов из этих риолитов составляет  $2730 \pm 5$  млн. лет (Самсонов и др., 2001).

Протерозойская структура, сложенная сумийско-сарилийскими вулканогенно-осадочными породами, расположена примерно посередине архейского Хедозерско-Большезерского трога и представляет собой участок распространения вулканитов и осадочных пород, изометричный в плане, размером 8 на 12 км. Раннепротерозойские породы с несогласием залегают на архейских супракрустальных образованиях Хедозерско-Большезерского трога и гранито-гнейсах фундамента. В целом структура представляет собой мульду, сложенную вулканитами основного и кислого состава, которые перекрыты слабо сортированными конгломератами, включающими помимо вулканитов еще и гальки гранито-гнейсов.

Для определения возраста был использован образец кислых вулканитов сумийского уровня из южного борта протерозойской структуры. Кислые вулканиты представляют собой спекшиеся туфы риодацитов с порфиоровыми вкрапленниками плаггиоклаза.

Из этих пород были выделены акцессорные цирконы, при оптическом изучении которых был выделен один морфотип: длиннопризматические, тонкие, прозрачные, слабо трещиноватые, ребра четкие, грани чистые.

Для определения возраста было использовано 15 зерен, наиболее прозрачных и слабо трещиноватых. Для цирконов были измерены параметры Pb-Pb изотопной системы, на масс-спектрометре Юпитер МИ 1201. Измерения проводились непосредственно из зерен циркона, без химической подготовки, в одноколлекторном режиме. Для регистрации потока ионов был использован умножитель. Результаты анализа приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Изотопы свинца в цирконах из кислых вулканитов

номер	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ(%)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ(%)	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ(%)
3001e	0,17285	0,5	0,14658	0,6	0,00198	3,1

Таблица 2

номер	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^*$	T(Ma)
3001e	505,05	0,15533	2400±10

Возраст, рассчитанный по отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  имеет значение 2400±10 млн. лет. Таким образом, возраст кислых вулканитов сумийского уровня можно принять равным 2400±10 млн. лет.

#### Литература.

- Самсонов А.В., Берзин Р.Г., Заможняя Н.Г., Щипанский А.А., Бибилова Е.В., Кирилова Т.И., Конюхов А.Н. Процессы формирования раннедокембрийской коры северо-запада Карелии, Балтийский щит: результаты геологических, петрологических и глубинных сейсмических исследований. // Глубинное строение и эволюция земной коры восточной части Фенноскандинавского щита: профиль Кемь – Калевала. Петрозаводск: КНЦ РАН, 2001. С. 109-143.
- Миллер Ю.В. Структура архейских зеленокаменных поясов. Л., 1988. 143 с.
- Милькевич Р.И., Мыслова Т.А. // Литология и полезные ископаемые. 1998. №2. С. 177-194.

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ НА КИНГАШСКОМ ПЛАТИНОИДНО-МЕДНО-НИКЕЛЕВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

Т. А. Радомская

Институт геохимии СО РАН, Иркутск

Кингашское месторождение является эталоном для Восточно-Саянского поля Южно-Сибирской платиноносной провинции (Глазунов и др., 2003). Оно представляет собою лополитообразный массив, залегающий среди амфиболит-метабазальтов верхнего архея Канского зеленокаменного пояса. На месторождении выделяются два мегаслоя: нижний, дунит-верлит-серпентинитовый и верхний метагабброидный с промежуточным положением клинопироксенитов.

Пентландит (Pn)-пирротин (Pirr)-халькопиритовый (Hr) парагенезис минералов слагает вкрапленные, массивные (ликвационные) и брекчиево-жилые (эпи-магматические) руды месторождения. Скопления видимых самородных платиноидов – котульскит Pd (Te, Bi), меренскиит Pd (Te, Bi)<sub>2</sub>, мончеит (Pt, Pd)Te<sub>2</sub>, майченерит (PdBiTe), соболевскит Pd(Bi, TeSb), фрудит PdBi<sub>2</sub>, паоловит Pd<sub>2</sub>Sn, сперрилит PtAs<sub>2</sub> и др. - образуют «критические» горизонты, иногда с содержанием ЭПГ (до 14-17 г/т).

Петрографическая зональность массива подчёркивается накоплением Ni, Cr и ЭПГ к нижней части ультраосновного мегаслоя при ступенчатом распределении элементов в пределах отдельных горизонтов (Глазунов, Радомская, 2003). Несмотря на следы геохимической зональности, пока остаются не ясными особенности локализации рудных минералов по глубине и по латерали интрузива. Поэтому важно вскрыть зональность в отдельных горизонтах массива, а также проследить изменение минералого-геохимических черт на разных стадиях эндогенного процесса.

Исследование показывает, что базовый и примесный состав рудных минералов и их парагенетических ассоциаций по разрезу не остаётся постоянным. В неизменённых дунитах, основных концентраторах вкрапленных и сидеронитовых сульфидных руд, такой минерал ранних стадий кристаллизации как Pn обнаруживает

обогащение Fe, Co с приближением к придонной части массива (табл. 1). Наблюдается также накопление в Pn никеля с глубиной, насыщение Pn кобальтом в нижних участках дунитов. Выдерживается соответствие в количестве никеля в Pn и Pirr. С обеднённой никелем генерацией Pn срastaются Pirr, не содержащие никеля, но обогащённые Co (до 0,38 %).

Таблица 1

Химический состав сульфидов вкрапленных руд по разрезу Кингашского месторождения, мас. %

№ пп	Состав пород	Число анализов	Глубина, м	Пентландит				Халькопирит		Парагенетическая ассоциация
				Fe	Ni	Co	Cu	Ni*	Cu*	
1	Дуниты.	3	178	40.0	25.2	0.80	0.28	0.16	31.60	Pirr-Pn
2	Средние содержания.	2	184	36.0	29.2	1.42	Не обн.	0.23	34.50	Pirr-Pn-Kub-Mc
3	Ol-80 %, Sp-10 %, Pn -9 %, Hd, Flog, Chl - 1.0 % (Скв. 13)	4	224	42.0	22.5	1.78	0.5	0.63	38.60	Pirr-Pn (таллахит-CuPn)
4	Серпентиниты.	3	34	37.0	28.0	1.17	Не обн.			Val-Troil-Sp
5	Средние содержания	2	52	35.6	28.9	1.42	-«-			
6		3	74	38.5	26.8	0.39	-«-			Troil-Pn
7	Sp-85 %, Trem-5 %, сульфиды-14 % (Pn-45 %, Pn-5 %, Mc-22 %, Val-17 %) (Скв. 14)	3	80	38.5	26.6	0.68	-«-			Mc
8	Габбро, габбро-амфиболиты (Скв. 13)	3	237	31.6	30.7	2.74	-«-	Не обн.	34.70	Pirr-Pn-CoPn (19.6 % Co)

Примечание. Анализы проб О. М. Глазунова выполнены в Институте геохимии СО РАН на микроанализаторе «Superprobe-733», аналитик Л.Ф. Пискунова. Не обн. – элемент не обнаружен, - элемент не определялся. Pn - пентландит, Pirr – пирротин, Pn - халькопирит, Kub - кубанит, Val - валлериит, Mc - маккинавит, Troil - троилит, Sp- серпентин, Ol - оливин, Hd - хромшпинелид, Flog - флогопит, Chl - хлорит, Tr - тремолит. \* по Козыреву и др., 1999 – технологическая проба. В Pirr из дунита Ni\*, Cu\* не обнаружены, Co\* не определялся; в Pirr из амфиболита Ni\* – 0.103 мас. %, Co\* и Cu\* не определялись; в халькопирите из амфиболита Co\* не обнаружен.

В разрезе перидотитового мегаслоя, с приближением к подошве массива, на отрезке 150 м в меренскиите имеет место возрастание концентрации Fe (с 0,04 до 0,28 %) и Ni (с 2 до 8 %), снижение доли Pd (с 25 до 13 %), а также Pt (с 0,02 %) и Ir (с 0,06 %) до нулевого значения. Аналогичная тенденция касается Pd (с 24 до 18 %) в майченерите вкрапленных руд. В полосе продуктивных серпентинитов наиболее высокие концентрации Co и Ni в Pn, напротив, приходится на верхнюю часть разреза, при этом обращает на себя внимание присутствие среди серпентинитов троилита и валлериита. Что касается состава Pn среди габбро и габбро-амфиболитов, то, судя по отдельным пробам, он заметно обогащён Co (2.74 %) и Ni (30.7 %) по сравнению с Pn дунитов и серпентинитов, и именно это говорит о наличии ещё одной генерации Pn в рудном поле месторождения.

Гидротермальный этап заметно осложняет первичный рисунок распределения минералов в ультраосновном и габброидном мегаритмах массива. Это отражается в

составе самородного золота, в котором на фоне снижения пробыности с глубиной нарастает количество Hg (с 0.3 до 1.62 %), Ag (2.7 до 15.0 %). Накопление Hg и Ag сопровождается некоторым обогащением золота Te (с 0.03 до 0.06 %), а также Sb (сл. – 0.006 %) (табл. 2). Аномальное накопление в золоте Ag (до 56-58 %) объясняется близостью проб к участкам брекчиевых руд.

Таблица 2

Изменение химического состава минералов по разрезу вкрапленных рудных серпентинитов

	Au	Ag	Hg	проба
	мас. %			
Золото самородное	96,38	2,73	0,36	К-15-87
	95,42	2,71	0,31	
	84,18	14,92	1,06	С-12-60
	83,92	15,01	1,62	
Электрум	60,02	35,51	0,0	К-50-144
	59,68	35,15	0,0	
	38,79	56,20	0,03	С-4-95
	42,55	58,61	0,03	
	53,14	45,75	1,02	С-12-60
	52,02	47,08	1,11	

Таким образом, при изучении месторождения можно наблюдать следы минералогической зональности, которая повторяет и частично расшифровывает вещественную сторону первичной геохимической зональности.

Если изменение состава рудных минералов и благородных металлов по глубинному разрезу залежей пентландит-пирротин-халькопиритовых руд отчасти может создаваться за счёт наложенных процессов метаморфического воздействия, то вариации состава минералов в разных типах руд в большей степени характеризуют развитие рудно-магматической системы во времени. Например, в майченерите по мере перехода от вкрапленных руд к брекчиево-жильным при снижении концентрации Pt (с 9,8 % до следов) поднимается уровень Pd (с 18 до 24 %); Os (с 0,05 до 0,23 %); Te (с 23 до 29 %). Обращает на себя внимание обеднённость Ni и Sb почти всех минералов гр. Pt (соболевскит, котульскит, мончеит и др.).

Собственно магматическая стадия, как видно, развивается при результирующем участии никель- и медьсодержащих сульфидов (Pn-Cu, Pn-Np), низконикелистого Pn<sub>1</sub> и высоконикелистого Np. Гидротермальные процессы ознаменовались сбросом минералов ряда Co-Pn-Val-Mc-Cub – и др. Они завершились отложением самородного золота, насыщенного Ag, Hg. Висмутотеллуриды Pd фиксируют раннемагматическую стадию, тогда как для паоловита и сперрилита не исключается образование на жильно-брекчиевом этапе гидротермального процесса.

#### Литература

- Глазунов О. М., Богнибов В. И., Еханин А. Г. Кингашское платиноидно-медно-никелевое месторождение. Иркутск: Изд-во ИрГТУ. 2003. 192 с.
- Глазунов О. М., Радомская Т. А. Геохимия благородных элементов и никеля в Кингашском месторождении // Геология, поиски и разведка полезных ископаемых и методы геологических исследований. Сборник избранных трудов научно-технической конференции ИрГТУ. Иркутск, 2003. С. 104-109.
- Козырев С. М., Симонова В. Ф., Дедеев А. В., Валетов А. В., Люлько В. А., Резников И. Г. Новая технология переработки вкрапленных сульфидных платиноидно-медно-никелевых руд Кингашского месторождения // Платина России, т. IV. М.: Геоинформмарк. 1999. С. 214-227.

## ГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ МИНЕРАЛАХ: ЗОНАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СВЯЗЬ С ПАРАМЕТРАМИ МЕТАМОРФИЗМА

С. Г. Скублов

*ИГГД РАН, Санкт-Петербург*

Во многих случаях метаморфические минералы имеют зональный состав, связанный либо с прогрессивным процессом роста кристаллов при повышении температуры (как в гранатах из низко- и среднетемпературных метаморфических фаций), либо с новым, оторванным во времени от раннего, этапом повторного метаморфизма, отличающимся по Р-Т условиям от предшествующего этапа. Кроме того, зональность в минералах может отражать завершающую регрессивную стадию метаморфизма, сопровождаемую метасоматозом. Зональность в метаморфических минералах означает не только неравновесность распределения элементов в геологическом процессе, но также отражает повышенную скорость роста минералов при метаморфизме. Зачастую зональность в минералах по главным элементам едва заметна, но хорошо проявляется по распределению редкоземельных и редких элементов. При метаморфизме редкоземельные и редкие элементы в составе минералов ведут себя по-разному, что связано с различной для каждого элемента скоростью внутри- и межкристаллической диффузии, позволяющей некоторым из них быстрее достигать равновесия. Кроме того, распределение редкоземельных и редких элементов зависит еще и от степени деформации и перекристаллизации, сопровождающих вторичные изменения метаморфических толщ (Kretz et al., 1999). Сравнение особенностей поведения редкоземельных элементов с главными элементами открывает новые возможности при анализе последовательности и характере метаморфических преобразований, что особенно важно при исследовании полиметаморфических комплексов (Скублов, Другова, 2002; Skublov, 2001). В данной работе представлены результаты изучения распределения РЗЭ в метаморфических минералах, в которых была обнаружена зональность по составу главных элементов. Содержание РЗЭ и редких элементов в минералах определялось методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS). Анализы выполнены на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в Институте микроэлектроники и информатики (ИМИ РАН), г. Ярославль, по стандартной методике.

Анализ поведения РЗЭ в метаморфических гранатах показывает, что характер распределения РЗЭ находится в прямой зависимости от типа зональности. Гранаты, имеющие по главным и редким элементам прогрессивную зональность имеют резко дифференцированное распределение РЗЭ с увеличением от легких к тяжелым РЗЭ с некоторым обогащением краевых частей зерен La и Ce и понижением в содержании тяжелых РЗЭ при практически неизменных средних РЗЭ – Sm и Eu (рис. 1а). В гранатах с регрессивным типом зональности, где в краях зерен повышается содержание MnO, растет железистость и увеличивается содержание некоторых редких элементов, форма кривых распределения РЗЭ близка к таковой в гранатах с прогрессивным типом зональности, с той разницей, что в краях зерен наблюдается повышение содержания тяжелых РЗЭ и общей суммы РЗЭ (рис. 1б). Метасоматические гранаты отличаются от пиральспитовых метаморфических гранатов по распределению как главных, так и редких элементов прежде всего тем, что в них хорошо проявлена зональность по главным элементам – по CaO или по MnO. Второй особенностью этих гранатов является низкое содержание РЗЭ, которое еще более понижается от центра к краю зерен граната. Высококальциевые гранаты не обнаруживают отрицательной

Eu-аномалии. Однако метасоматические низкокальциевые гранаты из зон щелочного метасоматоза также не имеют Eu-аномалии. Во всех гранатах из метасоматических пород, независимо от характера метасоматоза (Mg, Mg-Fe или Mg-Fe-Ca), отраженного в зональности по главным элементам, в ходе кристаллизации граната идет понижение суммы РЗЭ от центра к краю зерен. При изучении зональности по РЗЭ в метасоматических и высококальциевых гранатах было отмечено, что отсутствие отрицательной Eu-аномалии наблюдается еще и в гранатах весьма умеренной кальциевости, принадлежность которых к процессам метасоматоза тоже не очевидна. Общим свойством гранатов умеренной кальциевости, не характеризующихся отрицательной Eu-аномалией, является несколько повышенное содержание в них Ca, Mn и Eu.

Проанализированные кальциевые амфиболы обнаруживают регрессивную зональность по главным элементам. От центра к краю зерна идет понижение содержания  $TiO_2$ , что подчеркивается изменением оптических свойств – сменой бурых тонов плеохроизма на буро-зеленые и сине-зеленые. Спектр распределения РЗЭ в крайних частях зерен идентична их центральным частям со слабым снижением от легких к тяжелым РЗЭ и общим сокращением суммы РЗЭ (рис. 1в).

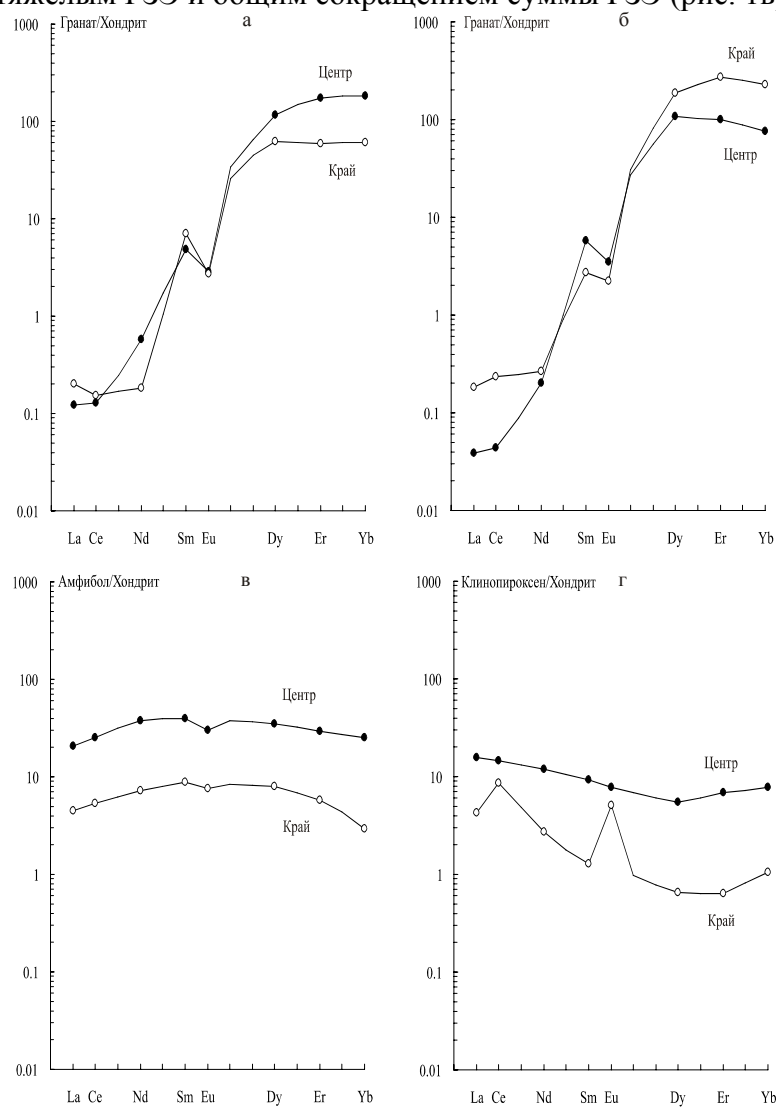


Рис. 1. Распределение РЗЭ в гранате с прогрессивной (а) и регрессивной (б) зональностью, амфиболе (в) и клинопироксене (г).

В клинопироксенах из эклогитоподобных пород нюрндуканского комплекса зональность заключается в понижении от центра к краю содержания всех РЗЭ и по-

вышении  $\text{Na}_2\text{O}$  и отражает изменение состава клинопироксенов метагабброидов при наложении высокобарического амфиболитового метаморфизма (рис. 1г). Причиной появления зональности по РЗЭ для рассмотренных клинопироксенов служит, скорее всего, повышение давления и некоторое понижение температуры в ходе наложенного метаморфизма.

На основании изучения зональности в метаморфических гранатах можно утверждать, что при повышении температуры, или температуры и давления, в гранатах происходит понижение содержания тяжелых РЗЭ и слабое повышение легких РЗЭ. Количество средних РЗЭ практически не меняется, что говорит о разной подвижности РЗЭ в метаморфическом процессе. Гранаты из пород одного состава имеют однотипную форму распределения РЗЭ, что является признаком достижения равновесия между РЗЭ и гранатами. Для гранатов из гнейсов, как правило, характерно сильно дифференцированное распределение РЗЭ с увеличением от легких к тяжелым РЗЭ с отрицательной Eu-аномалией, глубина которой снижается при переходе от высокотемпературных к более низкотемпературным фациям метаморфизма. Гранаты из метасоматических пород, как высококальциевые, так и низкокальциевые, бедны РЗЭ по сравнению с гранатами из метаморфических пород. Их хорошо выраженная зональность сопровождается понижением суммы РЗЭ от центра к краям зерен при полном отсутствии Eu-аномалии.

#### *Литература*

- Kretz R., Campbell J. L., Hoffman E. L. et al. // J. Metam. Geol. 1999. V. 17. P. 41-59.  
Скублов С. Г., Другова Г. М. // Записки ВМО. 2002. № 3. С. 105-114.  
Skublov S. Trace element zoning in metamorphic minerals // The Mineral. Record. 2001. V. 32. № 1. P. 43.

## **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГНЕЙСОВ МАЛОИРЕТСКОЙ СВИТЫ ОНОТСКОГО ЗЕЛЕНОКАМЕННОГО ПОЯСА**

**Е.А. Слуцкер**

*Институт геологии СО РАН, Новосибирск*

Зеленокаменные пояса (ЗКП) являются характерным структурным элементом раннедокембрийских коровых провинций. Предполагается, что формирование осадочно-вулканогенных отложений ЗКП могло происходить в различных обстановках (Condie, 1994): энсиматических и энсиалических островных дуг, океанических плато и островов, рифтогенных. Для реконструкции вероятных геодинамических обстановок образования ЗКП используются характер породных ассоциаций, особенности минерального и химического состава вулканитов и осадков. Целью данной работы является выяснение обстановки формирования Онотского ЗКП на основе анализа состава ортогнейсов малоиретской свиты, слагающих нижнюю часть разреза стратифицированных отложений.

Онотский ЗКП располагается в пределах Шарыжалгайского выступа юго-западной окраины Сибирского кратона. Он пространственно сопряжен с самыми древними породами этого региона – тоналит-трондьемитами и плагиогнейсами, возраст которых по данным (Бибикова и др., 2002) составляет  $(3287 \pm 8)$  млн. лет). Этот комплекс рассматривается в качестве вероятного сиалического основания для метаосадочно-вулканогенных толщ. Онотский ЗКП имеет тектонические контакты с раннедокембрийскими гранулит-гнейсовыми образованиями шарыжалгайского комплекса и со слабометаморфизованными вулканогенно-осадочными отложениями харантойской толщи нижнего протерозоя. На севере породные ассоциации Онотского

ЗКП перекрыты платформенными отложениями рифея, венда, кембрия. Метаосадочно-вулканогенные толщи ЗКП смяты в субмеридианальные складки северо-западного простирания. Вулканические ассоциации имеют бимодальный характер и антидромную последовательность (Ножкин и др., 2001). В разрезе выделяют от двух до четырех свит (снизу вверх бурхутуйская, малоиретская, камчадальская, сосновый байц). Иногда объединяют бурхутуйскую с малоиретской свитой, которые различаются степенью преобразования пород (породы бурхутуйской свиты гранитизированы и милонитизированы), две верхние свиты близки по составу, за исключением присутствия в свите сосновый байц железистых кварцитов.

Малоиретская свита представлена тонкополосчатыми микрогнейсами с субпластовыми телами амфиболитов и линзами мраморов. Микрогнейсы сложены плагиоклазом, кварцем, сине-зеленым амфиболом, микроклином и биотитом. Акцессорные минералы включают циркон, сфен, апатит, ортит. Породы имеют тонкополосчатую текстуру с линейным распределением темноцветных минералов и лепидогранобластовую структуру.

Микрогнейсы по содержанию петрогенных элементов соответствуют вулканитам риодацит-риолитового состава ( $\text{SiO}_2 = 70,5-75,5$ ) нормального ряда щелочности. Для них характерно преобладание К над Na ( $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 1-1,82$ ), высокая железистость  $\text{FeO}^*/(\text{FeO}^*+\text{MgO}) > 0,9$ . Повышенное содержание  $\text{K}_2\text{O}$  коррелирует с обогащением Rb (141-192 г/т) и Ba (708-970 г/т). Распределение редкоземельных элементов слабо фракционированное  $(\text{La}/\text{Yb})_n = (2,4-8,4)$ , что обусловлено высоким содержанием как легких, так и тяжелых лантаноидов, с отчетливо выраженным европиевым минимумом ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,4-0,6$ ). Наиболее характерная черта микрогнейсов это высокие концентрации высокозарядных элементов: Zr (330-400 г/т), Nb (15-18 г/т), Y (40-78 г/т).

Геохимические данные: повышенные содержания крупноионных литофильных, высокозарядных элементов и легких РЗЭ (рис. 1), а также высокая железистость свидетельствуют о сходстве метавулканитов с гранитоидами А-типа (Frost et al., 2001; Whalen et al., 1987). Образование гранитов А-типа может быть связано с внутриплитными и коллизионными обстановками (Ебу, 1992). В пользу образования рассматриваемых метариолитов во внутриплитной обстановке (рис. 2) свидетельствует их положение на диаграмме Дж. Пирса (Pearce et al., 1984). Это согласуется с антидромным характером вулканизма в Онотском ЗКП, типичным для энсиалических рифтогенных структур.

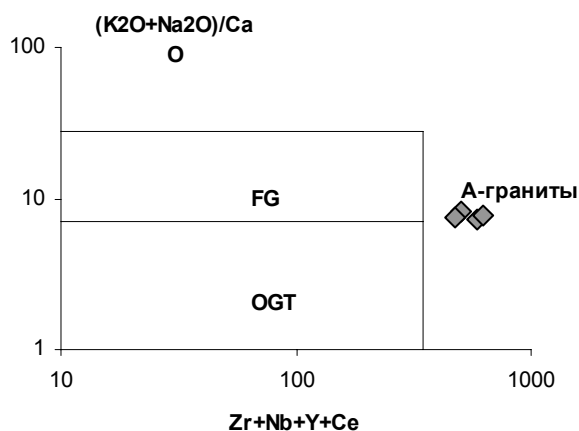


Рис.1. Диаграмма Дж. Валена, позволяющая отличить А-граниты от других типов гранитоидов. Поля по (Whalen et al., 1987): фракционированные (FG) и не фракционированные (OGT) М, I, S типы гранитов.



Для гранитов А-типа предполагается два механизма образования: фракционирование щелочно-базитовых магм и плавление нижнекоровых гранулитовых источников тоналитового состава (Whalen et al., 1987). В качестве вероятного индикатора, позволяющего различать эти генетические типы А-гранитов предложено использовать соотношение Nb, Y и Ce (Eby, 1992) (рис. 3), согласно данному критерию первичные расплавы для малоиретских микрогнейсов могли быть сформированы путем плавления сиалического субстрата в условиях нижней коры. В пользу этого механизма свидетельствует пространственная сопряженность микрогнейсов с тоналит-трондьемитовыми породами, которые могли являться потенциальным источником для риолитового расплава.

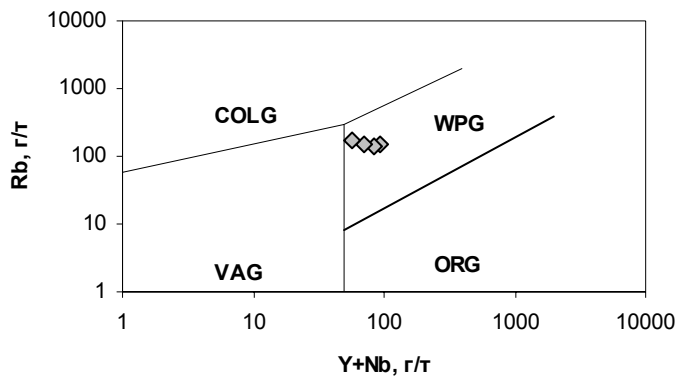


Рис.2. Диаграмма Дж. Пирса (Pearce et al., 1984) для выяснения тектонической обстановки формирования гранитоидов: ORG - граниты океанических хребтов, COLG - коллизионные гранитоиды, VAG - гранитоиды вулканических дуг, WPG - внутриплитные граниты.

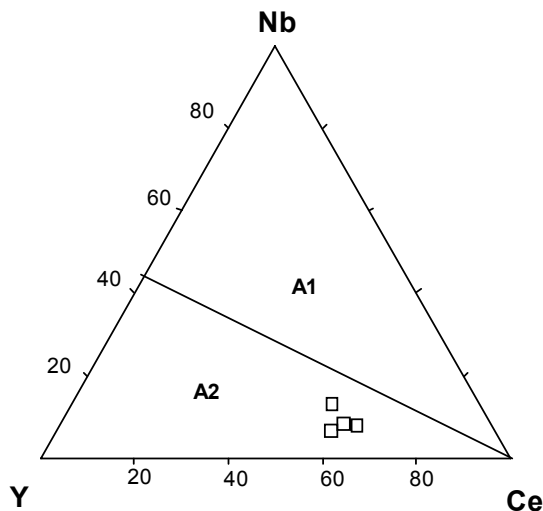


Рис.3. Диаграмма Дж. Эби (Eby, 1992) для определения вероятного механизма образования А-гранитоидов. Поля А-гранитов, образующихся при фракционировании базитовых магм (А1) и при частичном плавлении коровых сиалических источников (А2).

#### Литература

- Бибикова Е.В., Левицкий В.И., Резницкий Л.З. В. Геология, геохимия, геофизика на рубеже 20-21-го веков. Иркутск: Институт земной коры, 2002. С.175-176.  
 Ножкин А.Д., Туркина О.М., Мельгунов М.С. // Геохимия. 2001. №1. С. 31-50.

- Condie K.C. In: Archean crustal evolution. Amsterdam: Elsevier, 1994. P. 85-120.  
Eby G.N. // Geology. 1992. V. 20. P. 641-644.  
Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J. et al. // Journal of Petrology. 2001. V. 42. №11. P. 2003-2048.  
Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. // Journal of Petrology. 1984. V. 25. P. 956-983.  
Whalen J.B., Currie K.L., Chappel B.W. // Contrib. Mineral. Petrol. 1987. V. 95. P. 407-419.

## ИСТОЧНИКИ ВЕЩЕСТВА ПАЛИНГЕННЫХ И ВНУТРИПЛИТНЫХ ГРАНИТОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ АРГУНСКОГО ТЕРРЕЙНА ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЯ ПО ДАННЫМ РВ-РВ МЕТОДА

С.А. Татарников, Н.Н. Житова  
Институт геохимии СО РАН, Иркутск

Современные структуры Монголо-Охотского складчатого пояса (МОП) сформировались в результате развития и закрытия одноименного палеоокеанического пространства. МОП представляет собой коллаж террейнов – фрагментов аккреционных клиньев и активных континентальных окраин, важнейшей составной частью которых являются турбидитовые осадочные толщи и вулканогенно-осадочные островодужные призмы. Эти структурно-вещественные комплексы играют ключевую роль при формировании «ювенильного» субстрата фанерозойской континентальной коры. В пределах МОП вещество аккреционных комплексов часто является вмещающей матрицей для гранитоидов различной геодинамической природы и может являться одним из важнейших типов протолитов, вовлекаемых в процессы гранитообразования.

Изотопные исследования Рb были проведены для гранитоидов нескольких опорных объектов Юго-Восточного Забайкалья или Аргунского террейна (АТ) по (Парфенов и др., 2000): 1) Заурулюнгуевского массива дырбылкейского комплекса палингенных известково-щелочных гранитов рифейского возраста (791 МА) (Бибинова и др., 1979), представляющего фундамент АТ; 2) Маргуцекского массива ундинского комплекса известково-щелочных гранитов, формировавшихся в обстановке активной окраины АТ в перми - нижнем триасе (274-245 МА, Дриль и др., 2000); а также: 3) связанных с проявлениями внутриплитной активности Шихалин-Нурского массива (175 МА, данные авторов), относимых к шахтаминскому комплексу, Сре-тенского, Верхнегологотайского массивов амуджикано-сретенского комплекса, Кир-Кириного (140 МА, данные авторов) и Адун-Челонского массивов кукульбейского комплекса.

На рисунках 1-3 в координатах  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  -  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  представлены диаграммы эволюции изотопных составов свинца во времени в различных геодинамических системах (MORB, Алеутская островная дуга, пассивные окраины Атлантики) в сравнении с изотопным составом Рb исследуемых гранитных комплексов. Все изотопные составы Рb были пересчитаны на соответствующий данным гранитоидным комплексам возраст. Благодаря этому полученные изотопные отношения Рb в модельных протолитах могут быть корректно сопоставлены с первичными Рb-изотопными характеристиками гранитоидов.

Из рисунков 1 и 2 видно, что изотопные составы Рb палеозойских субдукционных гранитов ундинского комплекса и позднеюрских внутриплитных гранитов Восточного Забайкалья тяготеют к области составов Рb вулканитов Алеутской островной дуги, и тем самым показывают, что эволюция свинца исследованных гранитных комплексов может соответствовать эволюции свинца в островодужных системах. Таким образом, можно предположить, что наиболее вероятным источником

вещества исследуемых гранитных комплексов Восточного Забайкалья могли являться палеозойские островодужные системы, вовлеченные в процессы магмогенерации в результате коллизионных процессов. Об этом же свидетельствуют Sr-O изотопные систематики гранитоидов (Дриль и др., 2001), а так же изотопные отношения Pb во вкрапленниках исследуемых мезозойских внутриплитных гранитов (Татарников и др., 2003).

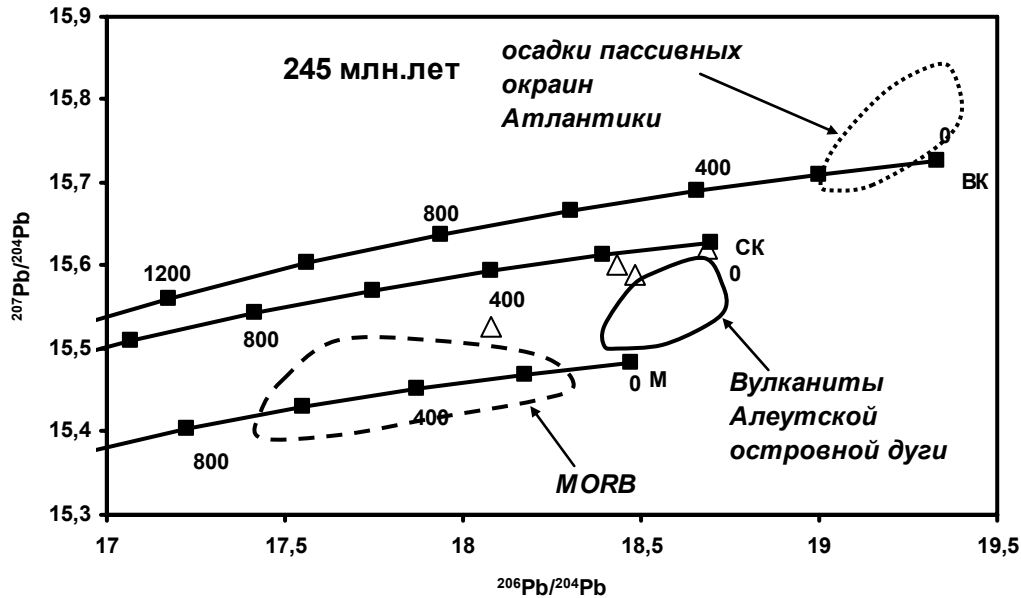


Рис. 1. Диаграмма  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для палингенных гранитоидов Восточного Забайкалья. Условные обозначения: Модельные кривые эволюции Pb мантии (М), верхней коры (БК), средней коры (СК). Цифры на линиях – время в млн. лет. Поля по (Willam et at., 1985; Cohen et at., 1982; Miller et at., 1994) пересчитаны на 245 млн. лет;  $\Delta$  - граниты Маргуецкого массива ундинского комплекса (Pz1).

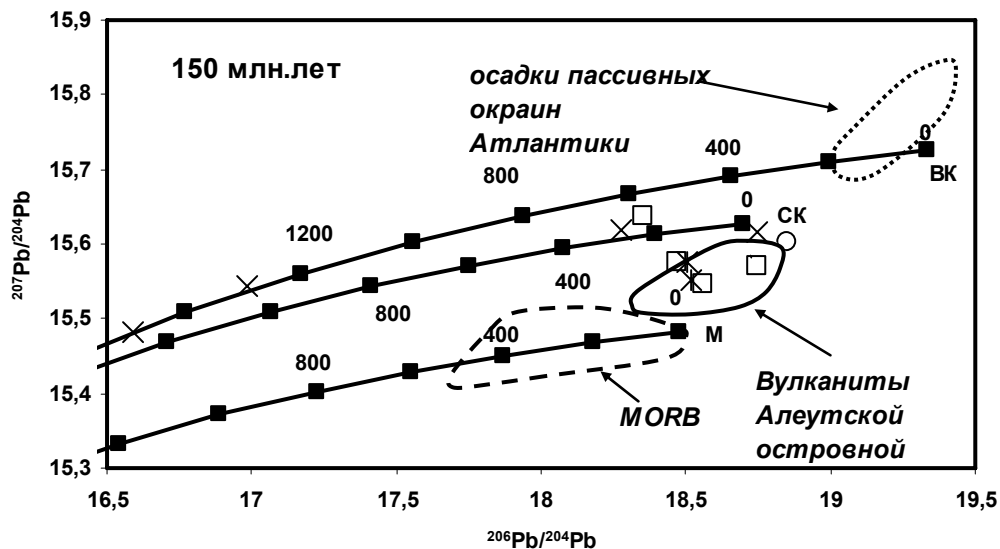


Рис. 2. Диаграмма  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для позднеюрских внутриплитных гранитов Восточного Забайкалья. Условные обозначения: Модельные кривые эволюции Pb мантии (М), верхней коры (БК), средней коры (СК). Цифры на линиях – время в млн. лет. Поля (Willam et at., 1985; Cohen et at., 1982; Miller et at., 1994) пересчитаны на 150 млн. лет;  $\circ$  – Верхнеголготайский массив амуджикано-

сретенского комплекса; Ж – Сретенский массив амуджикано-сретенского комплекса; + - Адун-Челонский массив кукульбейского комплекса; □ - Шихалин-Нурский массив шахтаминского комплекса. × - Кир-Киринский массив кукульбейского комплекса.

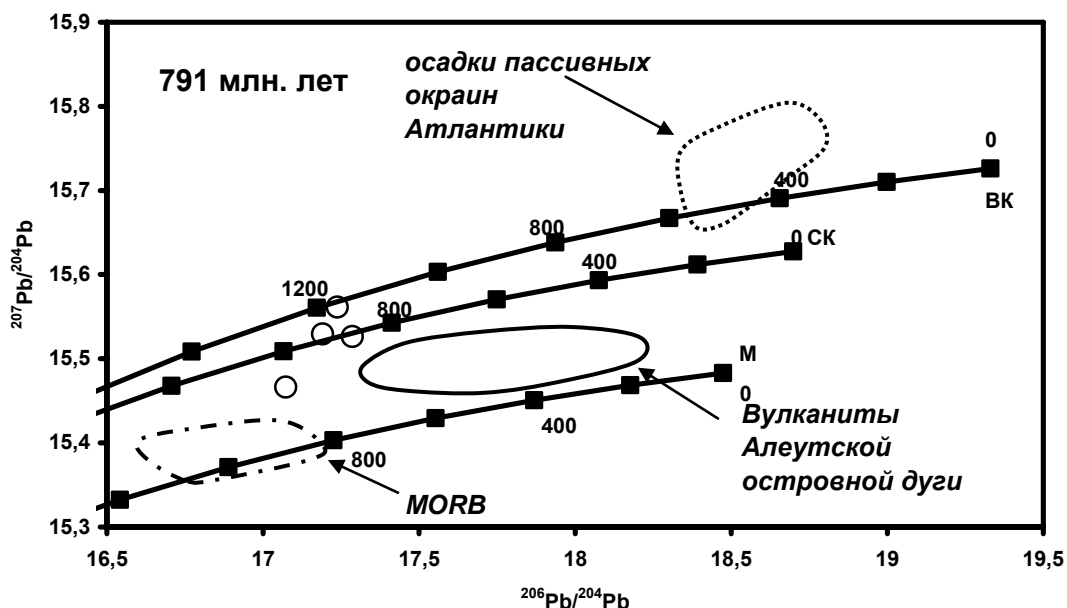


Рис. 3 Диаграмма  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для палингенных гранитоидов Восточного Забайкалья. Условные обозначения: Модельные кривые эволюции Pb мантии (М), верхней коры (БК), средней коры (СК). Цифры на линиях – время в млн. лет. Поля (Willam et at., 1985; Cohen et at., 1982; Miller et at., 1994) пересчитаны на 791 млн. лет; ○ - граниты Заурулонгуйского массива дырбылкейского комплекса (R1).

Пересчитанные изотопные отношения Pb в рифейских гранитах (рис. 3) дырбылкейского комплекса, слагающих фундамент Аргунского террейна, представляют линию смешения Pb верхней коры и мантии при преобладании корового материала. Высокие отношения Th/U варьирующие от 4,9 до 7,47, в свою очередь, позволяют считать, что формирование рифейских гранитоидов происходило при участии постаршейских осадочных пород, неоднократно вовлеченных в осадочный цикл (Тейлор, Мак-Леннан, 1988).

Изотопный анализ свинца производился на семиколлекторном термоионизационном масс-спектрометре Центра коллективного пользования Finnigan MAT262 (Иркутск). Измеренные данные корректировались по измеренному стандарту NBS-981 ( $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb} = 16,914 \pm 0,004$ ,  $^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb} = 15,461 \pm 0,004$ ,  $^{208}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb} = 36,605 \pm 0,009$ , n = 19).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 03-05-64579, 02-05-65134, МАС 02-05-06392, 03-05-79007).

#### Литература

- Бибикова Е.В., Грачев Т.В., Макаров В.А., Воробьев В.С. // Геохимия. №2. 1979. С. 204-215.  
 Дриль С.И., Козлов В.Д., Ефремов С.В. Ундинский гранитоидный комплекс Восточного Забайкалья: Rb-Sr геохронология и геодинамическое положение. // Изотопное датирование геологических процессов: новые методы и результаты. Москва, 2000. С. 133-135.  
 Дриль С.И., Покровский Б.Г., Казимировский М.Э., Татарников С.А., Лелеюхина Л.С. Изотопная Sr-O систематика палингенных субдукционных и внутриплитных гранитоидов Центральной части Монголо-Охотского складчатого пояса. // XVI Симпозиум по геохимии изотопов им. А.П. Виноградова. Москва, 2001. С.71-72.

- Парфенов Л.М., Попеко Л.И., Томуртогов О. //Тихоокеанская геология Т. 18. №5. 1999. С.24-43.
- Татарников С.А., Владимирова Т.А., Житова Н.Н. Вкрапленники калишпатов как индикаторы источника вещества позднеюрских внутриплитных гранитов Восточного Забайкалья. Изотопная геохронология и решение проблем геодинамики и рудогенеза. С-Петербург. 2003. С. 496-498.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора ее состав и эволюция. М.: «Мир». 1988. С. 136-137.
- Cohen R.S., O'Nions R.K. //Journal of Petrology, V.23. 1982. P. 299-324.
- Miller D.M., Goldstein S.L., Langmuir Ch. H. //Nature V. 368. 1994. P. 514-520.
- William M., Dupre B., Vidal P. // Geochimica et Cosmochimica Acta, V. 49 1985. P.1875-1886.

## **НЕТРАДИЦИОННЫЕ ТИПЫ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ КАК ИСТОЧНИК РАСШИРЕНИЯ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ОСОБО ЧИСТОГО КВАРЦА РОССИИ**

**А.М. Фёдоров, А.Е. Будяк**  
*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Существующая в России минерально-сырьевая база, основанная на гидротермальных месторождениях хрусталеносных кварцевых жил, не удовлетворяет современным потребностям отечественной промышленности в особо чистом кварцевом сырье в полном объеме. Возникший дефицит восполняется закупками кварцевого концентрата за границей. Крупными поставщиками кварца из-за рубежа стали США производящие ЮТА-кварц, Бразилия – кварц типа «ласка» и Мадагаскар (Мусафонов, 1999). Однако в последнее десятилетие США резко сократили добычу кварца в связи с истощением месторождения, а достойной замены ему пока не найдено.

На территории России известны десятки месторождений кварца различных генетических типов, многие из которых активно разрабатываются. Месторождения кварца высокого качества распределены по нескольким кварценосным субпровинциям в основном в Уральском регионе. Многие из этих месторождений представляют собой крутопадающие жилы различного генезиса, разработка которых требует проведения значительного объема вскрышных работ, а зачастую и подземный метод добычи. Большое соотношение руда/порода и необходимость ручной разборки существенно увеличивает себестоимость сырья ещё на стадии добычи и зачастую его последующее глубокое обогащение становится нерентабельным. Но, несмотря на высокие показатели по содержанию металлов и светопропусканию только около 15 % месторождений гидротермального кварца пригодно в производстве как плавочное сырьё.

В современной промышленно–технологической классификации (Мельников, 1988) высококремнезёмистое сырьё подразделяется на четыре класса резко различающиеся по использованию: пьезокварц, тикокварц, хонэ кварц и этэрокварц. Последние два класса распространены очень широко и не отличаются высокими качественными характеристиками. Пьезокварц – класс горного хрусталя, отличающийся высокими пьезооптическими свойствами, которые и определяют его промышленную применимость. Наиболее необходимым в этом ряду стал тикокварц – класс кварцевого сырья, обладающий высокими технологическими свойствами. В первую очередь высоким содержанием кремнезёма (более 99,98 %), низким содержанием примесных металлов и флюидной фазы, высоким коэффициентом светопропускания. Немаловажную роль играет и гранулометрическая характеристика.

Природное кварцевое сырьё содержит довольно большое количество твёрдых и газовой-жидких включений, которые не всегда удаётся полностью удалить при обогащении. Все примеси можно разделить на две большие группы. К первой группе

относятся примеси, входящие в структуру кварца, что при плавке приводит к образованию участков с другим химическим составом и структурой. Такими элементами-примесями являются: Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Cu, Mn и др. Одновременно с этими элементами присутствуют щелочные и щелочноземельные элементы, компенсирующие валентность при изоморфизме, образующие микрообласти сложных силикатов. Наличие газовой-жидких включений в кварцевом сырье значительно снижает качество кварцевого сырья. Присутствие воды и гидроксильной группы ведёт к снижению вязкости и огнеупорности стекла. А растворение в расплаве газов (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) вызывает образование пузырей, что является основным дефектом для кварцевого стекла (Прянишников, 1971).

Вторую группу включений представляют примеси структурных и дефект-каналов, а также минеральные и технологические примеси. Опыт обогащения кварца показывает, что современные технологии позволяют довести некоторые типы рядового по качеству кварцевого сырья до мировых стандартов. Примером этому могут служить не только работы специалистов компании Юнимин (США), занимающихся производством особо чистых кварцевых ЮТА-концентратов из рядового кварца гранитов, но и разработки отечественных производителей позволяющие снижать содержание элементов-примесей в десятки, а то и в сотни раз.

В 1998 году на научно-практической конференции, посвящённой проблемам обеспечения отечественной промышленности особо чистыми кварцевыми концентратами, проведённой СЦ «Кварцсамоцветы», была выработана концепция расширения МСБ кварца в сторону альтернативного менее качественного, но более технологичного сырья. В том же 1998 году в ходе исследований проведённых Институтом геохимии СО РАН было выявлено месторождение кварцитов, которые впоследствии были названы за свои уникальные качества суперкварцитами (Воробьёв и др., 2003) Суперкварциты месторождения Бурал-Сарьдаг отличаются высокой химической чистотой. Это обусловлено тем, что большая часть примесных компонентов сконцентрировано в межзерновом пространстве и удаляется при кислотной обработке (табл.).

Таблица

Изменение состава (ppm) кварцевого субстрата суперкварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг при кислотной обработке

№ п.п.	Al	Ca	Mg	Fe	Ti	Mn	Na	K	Li	P	Cu
1	5,4	5,3	3,1	2,6	1,2	1	10	18	1	1,2	0,1
2	4	<5	<1	0,4	0,7	<,5			0,5	<0,5	
3	1	2	0,4	1	0,03	0,04	1	2			0,04

Примечание: 1 – суперкварциты рудного тела до обработки; 2 – анализ кварцевой крупки после кислотной обработки (10 % HCl +10 %HF); 3 – анализ кварцевой крупки после кислотной обработки в пульсационных колонках.

Как видно из таблицы кварц месторождения Бурал-Сарьдаг хорошо поддаётся обогащению. Содержания основных элементов при кислотной обработке снижается в несколько раз, что доказывает низкое содержание структурных примесей за исключением флюидной составляющей. Флюидная фаза этих кварцитов рассматривается как углекислотно-водная и сохраняется на относительно высоком уровне. Это в свою очередь снижает качество кварца как сырья на плавку, поскольку проблема полной очистки кварца от газовой-жидких включений пока не решена.

В геохимическом плане суперкварциты представляют собой очень чистую разность кварцитов (суммарное содержание элементов-примесей в концентрате составляет 8-10 ppm), что сопоставимо с лучшими мировыми стандартами, такими как ЮТА-кварц и лучшими уральскими разновидностями. Кроме того, геологические условия залегания и значительные размеры рудного тела суперкварцитов г. Бурал-Сарьдаг позволяют вести промышленную обработку открытым способом. Мономинеральность суперкварцитов позволяет снизить затраты на предварительное обогащение кварцевой крупки (ручная разборка, сепарация, флотация), что повышает выход кварцевой крупки и снижает её себестоимость.

Почти все кварцы различных генетических типов в той или иной степени заражены газовой-жидкими включениями. Пока единственным исключением из этого ряда является «сухой» кварц из месторождения Спрус-Пайн, Северная Каролина, США. Данных по этому месторождению немного, известно только то, что это гранит-пегматитовый тип месторождения. Расположено месторождение в пределах пассивной континентальной окраины, вмещающая рама представляет собой породы повышенной основности усложнённой шарьяжно-надвиговой тектоникой. Породы метаморфизованы в условиях амфиболитовой фации. Продуктивным телом являются кварц-мусковитовитовые плагиопегматиты с P-T условиями образования соответствующими 550-650 °C и 5,5-6,0 кбар (Крылова и др., 2003). Изначально этот кварц рядового качества, но хорошо поддаётся обогащению. Месторождения гранитного типа известны в Норвегии и Финляндии, но они хуже обогащаются и в значительной степени заражены газовой-жидкими включениями.

Исходя из вышесказанного, следует сделать вывод, что будущее кварцевой отрасли в новых месторождениях «сухих» кварцев гранитоидов, которые несомненно распространены в мире значительно шире и совершенно не исключено, что есть объекты не уступающие месторождению Спрус-Пайн. Наиболее перспективным в этом отношении в Восточно-Сибирском регионе могут быть породы Мамского слюдоносного пояса имеющего сходство с поясом Блу-Ридж, Бирюсинского метаморфического пояса Восточного Саяна и возможно Байкало-Муйской зоны. Наиболее близкими по петрографическому составу, возрасту и условиям метаморфизма являются породы Мамского слюдоносного пояса. В Мамском синклинии широко развита гранитизация пород с образованием плагиоклазовых и калишпатовых мигматитов по биотитовым, гранат- и дистен-двуслюдяным сланцам и гнейсам. Пегматиты сосредоточены в основном в пределах развития дистен-альмандиновой субфации амфиболитовой фации. Метаморфизм происходил в условиях средних температур и давлений, в пределах 350-650 °C и 5-7,5 кбар (Макрыгина и др., 1990). В подобных геологических условиях возможно формирование лейкократовых мусковитсодержащих плагиогранитов пегматитового типа, кварц из которых может стать аналогом исходного сырья месторождения Спрус-Пайн. Этот район в поисковом плане можно рассматривать как первоочередной.

Другой путь – выявление принципиально новых источников особо чистого кварцевого сырья. В определённой степени на это указывает находка суперкварцитов в Восточном Саяне. Не исключено, что существуют аналоги таких суперкварцитов, но обеднённых флюидной фазой.

#### *Литература*

- Воробьёв Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. // ДАН. Т. 390. № 2. 2003. С. 219-223.
- Крылова Г.И., Скобель Л.С., Митрофанов А.А., Балакирев В.Г. // Уральский геологический журнал, № 4 (34). 2003. С. 81-122.
- Макрыгина В.А., Макагон В.М., Загорский В.Е., Шмакин Б.М. Слюдоносные пегматиты. Новосибирск. Наука. Сиб. отд-ние, 1990. Т. 1. 233 с.

- Мельников Е.П. Геология, генезис и промышленные типы месторождений кварца. М.: Недра, 1988. 216 с.
- Мусафонов В.М. Сырьевая база особо чистого сырья, пути её развития и укрепления. // Разведка и охрана недр. 1999. №3.
- Прянишников В.П. Система кремнезёма. Л.: Стройиздат. 1971. 240 с.

## ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СПЕЦИФИКА БАЗИТОВ НАКЫНСКОГО КИМБЕРЛИТОВОГО ПОЛЯ

Р.А. Чернышов

*Институт земной коры СО РАН, Иркутск*

Базиты Накынского кимберлитового поля входят составной частью в протяженный (более 700 км) дайковый пояс на северо-западном плече Вилюйского палеорифта. Они являются производными высокотитанистых мантийных базальтовых расплавов. Судя по низкой величине  $Mg/Mg+Fe^{++}$  (0,35-0,55) отношения и низкому содержанию индикаторных элементов ( $Ni < 200$ ,  $Cr < 300$ ) в базитах, составы первичных мантийных выплавов были значительно модифицированы в результате оливинового и пироксен – Ст-шпинелевого фракционирования.

В своем большинстве интрузивные долериты являются докимберлитовыми и относятся к сериям толеитовых и умереннощелочных пород. Проявленные локально в пределах кимберлитового поля, щелочные высококалиевые базиты представляют заключительную, посткимберлитовую фазу базитового магматизма. К этой фазе вероятно относятся наиболее кислые дифференциаты базитов–монцонитпорфиры. Петрохимическая и изотопно-геохимическая характеристика базитов содержится в (Киселев и др., 2002). Для сравнительного анализа базитов были выбраны покровные базальты аппаинской свиты, наиболее типичные толеитовые долериты дайковой серии, а также субщелочные и щелочные представители базитового тела, контактирующего с кимберлитами трубки Нюрбинской, в том числе и наиболее кислые их представители – монцонитпорфиры.

Наиболее высокие содержания Ni и Cr присущи толеитовым базальтам аппаинской свиты и толеитовым долеритам дайковой серии. Что касается базитового тела трубки Нюрбинской, то здесь не обнаружено заметных различий в содержаниях Ni и Cr в умеренно щелочных и щелочных (высококалиевых) базитах. Их общее содержание несколько ниже такового в базитах аппаинской свиты и толеитовых долеритах, расположенных за пределами Нюрбинской трубки. В монцонитпорфирах (высокремнистых дериватах базитового расплава) эти элементы находятся в минимальных количествах. Содержания Nb, Y, Ce, Zr, Ni, Cr примерно одинаковы как в умеренно щелочных, так и в щелочных (калиевых) базитах трубки Нюрбинской и образуют компактные поля на графике (рис.), от которых заметно дистанцируются поля, представляющие базальты аппаинской свиты. В интервале составов с содержанием  $SiO_2$  44-48 мас.% просматривается слабая корреляционная зависимость между содержаниями перечисленных выше элементов и  $SiO_2$ , характеризующими базиты трубки Нюрбинской, толеитовые долериты дайковой серии за пределами трубки и базальты аппаинской свиты. Обособленное положение занимают монцонитпорфиры, имеющие более высокие концентрации (г/т) в своем составе по отношению ко всем базитам – Nb (84-95), Y (90-99), Ce (271-286), Ba (536-599), Rb (136-137), Nd (29-33), Sm (24-27), Th (21-23) и U (5.7-5.9). Что касается содержаний Sr (331-336) и Zr (226) в монцонитпорфирах, то они сопоставимы с минимальными содержаниями данных



элементов в базитах, тогда как Ni (21-31) и Sr (16-28) в монцонитпорфирах значительно меньше.

При интерпретации геохимических данных следует иметь в виду контрастное поведение (резкие вариации содержаний) наиболее мобильных крупноионных литофильных элементов (Cs, K, Ba, Sr, Eu) и регулярное – малоподвижных высокозарядных элементов. Это связано с тем, что содержание литофильных элементов зависит от наличия и поведения флюидной фазы, тогда как содержание малоподвижных элементов определяется главным образом составом глубинного источника, механизмами плавления и фракционирования. По имеющимся петро- и геохимическим аналитическим данным, характеризующим базиты Накынского поля, наиболее вариабильными элементами являются K, Sr и Ba.

Выявленная широкая вариабильность содержания калия, как в пределах базитового тела трубки Нюрбинской, так и в других интрузивных телах с эксплозивными брекчиями, задавалась как на стадии пульсационного внедрения базитового расплава, так и на стадии его охлаждения и перераспределения флюидов в интрузивных телах. Последующие проявления флюидной активности выражались в локальной флюидно-взрывной дезинтеграции некоторых участков консолидированных дайковых тел и непосредственно примыкающих к ним вмещающих пород и в поступлении вместе с флюидом дополнительных количеств калия в область деструкции базитов. Самое высокое (до 7 мас.% K<sub>2</sub>O) содержание калия определено именно в обломках базитов из эксплозивных брекчий. Нередко в высококалиевых базитах отмечается повышенное содержание (мас. %) Sr или Ba (скв. 9/198: K<sub>2</sub>O = 4-5 %, Sr = 0,2718-0,3452 %; скв. 462/438/6: 150-162 м, K<sub>2</sub>O = 6,24 %, Ba = 0,132 %). Между содержаниями K и Rb, а также между содержаниями Sr и Ba значимых корреляционных зависимостей не установлено. Вероятно, это связано с тем, что высокая подвижность бария проявляется главным образом в условиях низкотемпературной цеолитовой фации метаморфизма.

При определении стронциевых изотопных отношений в базитах, обнаружилось две дискретные группы значений <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr: 0,70622-0,70652 и 0,70860-0,70929 (без поправки на возраст внедрения). Низкие значения стронциевых отношений подобны таковым для пермо-триасовых траппов Сибирской платформы (Золотухин и др., 2001) и в целом соответствуют континентальным внутриплитным базитам, родоначальные расплавы которых испытали контаминирующее влияние боковых пород при их транзите к поверхности. На это указывают в целом повышенные величины изотопных стронциевых отношений в базитах по отношению к их океаническим аналогам. Среди проанализированных базитов низкие значения стронциевых отношений характерны для базальтов аппаинской свиты и субщелочных долеритов дайковой серии (в том числе и прорывающих кимберлиты трубки Нюрбинской). Высокие значения изотопов стронция (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 0,708-0,709) установлены в щелочных базитах, прорывающих кимберлиты.

Геодинамическая обстановка среднепалеозойского магматизма и рифтогенеза в восточной части Сибирской платформы рассматривается в свете плюм-литосферного взаимодействия. Вероятно, подъем плюма был главным событием, с которым связываются декомпрессионное плавление мантийного вещества, образование кимберлитовых и базитовых магм, растяжение коры и рифтинг. Кимберлитовые магмы обычно рассматриваются как продукты низкой степени частичного плавления в разной степени обогащенного источника, глубина которого может варьировать от основания кратонной литосферы (150 км и более) вплоть до границы (660-670 км) между верхней и нижней мантией. Подавляющая часть кимберлитов относится к группе 1 (базальтовой), источником которых считается конвектирующая мантия. Это

относится и к среднепалеозойским кимберлитам Якутской провинции (Агашев и др., 2000). Высокобарические кимберлитовые магмы рассматриваются как индикаторные при идентификации древних плюмов. Имеющиеся данные по геохимии базитов Вилюйско-Мархинского дайкового пояса (Накынская площадь) также указывают на их связь с плюмовым источником. Все индикаторные мантийные геохимические компоненты, свойственные этим базитам, находятся в пределах полей для базальтов океанических плато (OPB) и океанических островов (OIB), имеющих плюмовую природу (рис.). Общепринятый конечный член тренда плюмовых составов (FOZO) расположен почти в центре поля базальтов океанических плато (OPB). Базиты северо-западного плеча Вилюйского палеорифта, представленные интрузивными телами и эффузивами, попадают в поле OIB и располагаются между источником FOZO и источниками, представляющими обогащенную мантию (EM1, EM2 и HIMU – источник с повышенным U/Pb отношением). Таким образом, исходя из индикаторных La/Yb и Th/Ta отношений, можно предполагать плюмовый источник исследуемых базитов.

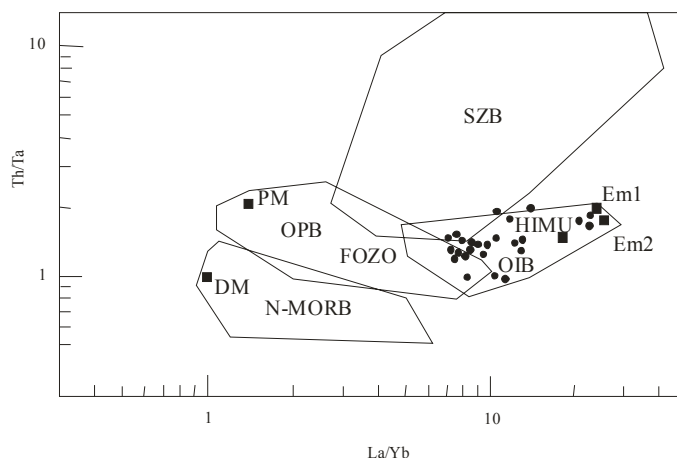


Рис. Положение полей разных типов базальтов и некоторых мантийных источников на диаграмме La/Yb-Th/Ta по Tomlinson K.Y. OIB – базальты океанических островов, OPB – базальты океанических плато, N-MORB – базальты средне-океанических хребтов, SZB – базальты зон субдукции, HIMU – источник с высоким  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  отношением, EM1, EM2 – обогащенная мантия, FOZO – “фокальная зона” (источник, который определяется как область схождения трендов изотопных составов некоторых OIB на трехмерной изотопной диаграмме), DM – деплетированная мантия, PM – примитивная мантия, залитые кружки – исследованные базиты.

#### Литература

- Агашев А.М., Орихаши Ю., Ватанабе Т. Похиленко Н.П., Серенко В.П. // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 1. С. 90-99.
- Золотухин В.В., Малюк Б.И. Проблемы петрологии ассоциирующих вулканогенных базитов и ультрабазитов древних платформ и их никеленосности (на примере коматиитов, коматиитоподобных пород и базальтов) /Новосибирск: Филиал «Гео» Изд-ва СО РАН, Издательский дом «Манускрипт». 2001. 242 с.
- Киселев А.И., Егоров К.Н., Масловская М.Н. // Отеч. геол.. № 5. 2002. С. 40-45.
- Киселев А.И., Егоров К.Н., Чернышов Р.А. Плюм-литосферное взаимодействие как возможная причина развития кимберлитового и базитового магматизма в области Вилюйского палеорифта /Петрология магматических и метаморфических комплексов. Матер. Всерос. научн. конф. Томск, Томский госуниверситет, 2002. Т. 1. С. 93-95.

# ВЗАИМООТНОШЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ЛИТИЯ В РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ПЕГМАТИТАХ ВОСТОЧНОГО САЯНА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛЕЙ ИХ УСТОЙЧИВОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

**В.М. Чокан**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Редкометалльные пегматиты являются интересными объектами, в которых широко проявлены разнообразные процессы (магматизм, метасоматоз, автометасоматоз и т.д.), делающие их при относительно небольших размерах исключительно благоприятными объектами для изучения гранитных систем в целом. Так как литиевые алюмосиликаты – сподумен ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) и петалит ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ), - могут быть породообразующими минералами и определяют выделенные в формации редкометалльных пегматитов подформации, а эвкрипит ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) характеризует особенности пегматитового процесса. Их изучение и определение последовательности кристаллизации важны для понимания условий формирования пегматитов.

Формация редкометалльных пегматитов подразделяется на сподуменовую (начальное давление минералообразования – 500-300 МПа) и петалитовую (350-200 МПа) подформации по классификации, предложенной В.Е.Загорским, В.М.Макагоном и Б.М.Шмакиным (Загорский и др., 2003). В Восточном Саяне пегматиты петалитовой подформации приурочены к Елашскому грабену, расположенному на северо-западе Восточно-Саянского пегматитового пояса, и представлены Вишняковским и Александровским пегматитовыми полями, а сподуменовые пегматиты находятся в Урикско-Ийском грабене, расположенном на юго-востоке того же пояса, и образуют Гольцовое, Урикское, Белореченское, Бельское, Малореченское и Белотагнинское поля.

Вмещающей средой для пегматитовых жил Урикско-Ийского грабена, в основном, являются слюдистые сланцы, массивные и рассланцованные пара- и ортоамфиболиты. Пегматиты слагают крутопадающие, сложноветвящиеся жильные серии с раздувами и пережимами, с незональным или слабозональным внутренним строением, что отражается в образовании небольшого количества структурно-парагенетических комплексов (не более 3-4). Основные структурно-парагенетические комплексы – сподумен-кварц-альбитовый, альбит-кварц-сподумен-микроклиновый, иногда наблюдается неравномерное чередование блоковых участков кварц-микроклинового состава с кварц-сподуменовыми.

В противоположность пегматитам сподуменовой подформации вмещающими породами для пегматитовых жил петалитовой подформации являются, в основном, массивные ортоамфиболиты. Пегматиты образуют серии пологих плитообразных, выдержанных по простиранию жил с асимметричнозональным внутренним строением и развитием большого количества структурно-парагенетических комплексов (до 6). Основные структурно-парагенетические комплексы следующие: мусковит-кварцевая оторочка висячего контакта, сахаровидный альбитовый лежачего контакта, блоковый микроклиновыи, кварцевое ядро, кварц-альбит-лепидолитовый, блоковый микроклиновыи с фарфоровидным агрегатом.

Так как целью исследования является минералогическое изучение литиевых алюмосиликатов, в дальнейшем рассматриваются только – Бельское (сподуменовая подформация) и Вишняковское (петалитовая подформация) пегматитовые поля, в пегматитах которых встречены все три литиевых алюмосиликата, что само по себе уже является определенной редкостью.

Структура жил Бельского поля крупнокристаллическая до мелкоблоковой, текстура массивная. Наиболее крупная жила тантал-олово-литиевых пегматитов имеет слабо зональное строение, она описана ранее (Макагон, Чокан, 2000; Чокан, 2002). Кроме того, в этом поле в одной из жил литиевых пегматитов, сложенной в основном кварц-микроклин-сподуменовым и кварц-сподуменовым блоковыми комплексами, наблюдается зона микроклин-петалитового блокового пегматита, в боковой части которой встречены блоки эвкрипитита.

Внутреннее строение наиболее крупных пегматитовых жил Вишняковского поля характеризуется асимметричной зональностью со следующими зонами (от внешнего контакта к лежащему): 1) альбит-кварц-мусковитовая оторочка, 2) петалитовая зона, 3) мелкопластинчатая альбитовая зона со сподуменом, 4) зона блокового калиевого полевого шпата, в центре которой выделяется клевеландитовая зона и кварцевое ядро, 5) мелкопластинчатая альбитовая зона. В жилах также наблюдаются кварц-сподуменовые, кварц-лепидолитовые и мусковитовые участки. Распределение минералов и минеральных агрегатов в пегматитовых телах и зонах очень неравномерно, иногда петалит и вторичный сподумен являются главными минералами, как это наблюдается в петалитовой зоне. Сподумен с кварцем здесь замещает петалит. В этой же зоне встречается эвкрипитит. Он часто образует гнездообразные обособления в ассоциации с кварцем в интерстициях блоков калиевого полевого шпата, петалита или агрегата сподумена и кварца, заместивших петалит. В этих обособлениях наблюдаются скопления крупных блоков эвкрипитита.

При изучении взаимоотношений литиевых алюмосиликатов под микроскопом установлены характерные их особенности. В пегматитовой жиле Бельского поля наблюдаются крупные пластины наиболее раннего алюмосиликата лития – сподумена – с многочисленными вростками кварца. На границе с более поздним петалитом образуются каймы разрушающегося сподумена и кварца. С другой стороны, в петалитовых блоках по трещинкам наблюдаются мелкие призматические кристаллики более позднего сподумена. Эвкрипитит образует блоки, в которых иногда видно двойникование, для него также характерны идиоморфные кристаллы кварца, наблюдающиеся в виде включений. Более ранние пластины сподумена с вростками кварца на границе с эвкрипититом разрушаются и обычно отделены от эвкрипитита зернами кварца. В пегматитовых жилах Вишняковского поля наблюдается образование характерного кварц-сподуменного агрегата по петалиту, который здесь является самым ранним алюмосиликатом лития. Блоки наиболее позднего эвкрипитита так же, как и в пегматитах Бельского поля, содержат идиоморфные кристаллы кварца. Химический состав изученных литиевых алюмосиликатов в редкометалльных пегматитах полностью соответствуют их формульному составу. Рентгенометрические параметры сподумена, петалита и эвкрипитита соответствуют их стандартным рентгенограммам.

Изучение флюидных включений в сподумене, петалите и эвкрипитите из редкометалльных пегматитов (Базаров, Орлова, 1976; Макагон, 1974) показало, что кристаллизация выше названных минералов протекала в интервале 600-220 °С и давлениях 500-200 МПа. Плотность растворов достигала 1,8 г/см<sup>3</sup>. В составе водной фазы (метод последовательных водных вытяжек) присутствовали Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а в состав газовой фазы CO<sub>2</sub>, группа нерасчленяемых анализом газов (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, NH<sub>3</sub>), N<sub>2</sub> и редкие газы.

Геологические наблюдения и исследование природных объектов привели разных исследователей к предложению некоторых возможных схем генетических взаимоотношений литиевых алюмосиликатов – сподумена (Сп), петалита (Пет) и эвкрипитита (Эвк): например, в редкометалльных пегматитах наблюдается своеобразная последовательность выделения петалита и сподумена, определяемая протеканием

реакции  $\text{Пет} \Leftrightarrow \alpha\text{-Сп} + 2 \text{Кв}$  как в прямом, так и обратном направлении, что в силу изохимичности рассматриваемого равновесия свидетельствует о сложном характере изменения температуры и давления в ходе пегматитового процесса. Для эвкрипитита также были предложены возможные схемы образования как по сподумену, так и петалиту:  $\alpha\text{-Сп} \Leftrightarrow \alpha\text{-Эвк} + \text{Кв}$  и  $\text{Пет} \Leftrightarrow \alpha\text{-Эвк} + 3 \text{Кв}$ . Так как фактурные наблюдения не позволяют более точно охарактеризовать условия образования литиевых алюмосиликатов в природных системах, некоторыми исследователями были предприняты попытки охарактеризовать минеральные равновесия и поля устойчивости этих минералов с помощью экспериментальных и расчетных методов исследования (London, Burt, 1982; Михайлов, 1987; Скворцов и др., 1983; Иванов, 2001). Данные, полученные этими исследователями, часто не согласуются между собой. Обращает на себя внимание работа И.П. Иванова (2001), как наиболее яркий пример несогласованности данных, полученных при расчетах, с природными наблюдениями. Поэтому с помощью физико-химического моделирования была изучена система  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  ( $\pm \text{F}-\text{Cl}-\text{CO}_2$ ). Целью моделирования является: 1) устранить противоречия в данных разных исследователей, 2) выделить основные парагенезисы Li минералов и последовательность их образования, что позволит оценить взаимосвязь температуры, давления и содержания летучих в процессе, 3) выяснить условия образования различных парагенезисов литиевых минералов на различных стадиях процесса пегматитообразования.

Моделирование проводилось на компьютере методом минимизации свободной энергии Гиббса с помощью ПК «Селектор-С» (Кагров et al., 2002) интервал температур от 100 до 400 °С и давление от 100 до 500 МПа. Необходимо сделать одно замечание – при моделировании принималось, что выделение первичного сподумена или петалита, а также кварца на ранней стадии кристаллизации уже произошло, в системе проявляются процессы автометасоматоза (замещение, изменение, переотложение и т.д.) за счет остаточного сильно флюидизированного расплава-раствора.

Для выполнения поставленных задач была сформирована модель системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  ( $\pm \text{F}-\text{Cl}-\text{CO}_2$ ): независимые компоненты – Li – Al – Si – H – O – C – F – Cl – e, где e обозначает электрон, 66 зависимых компонентов, из них 44 – водные компоненты, 14 – газовые и 9 – конденсированные компоненты. Все термодинамические параметры газов, водных компонентов и минералов были взяты без изменений из согласованных баз данных программного комплекса «Селектор-С». Химический состав системы:  $\text{H}_2\text{O}$  – 55,5 моль;  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$  – 0,097 моль;  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  – 0,161 моль;  $\text{LiAlSiO}_4$  – 0,238 моль. В эту систему  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  последовательно добавлялись: с шагом:  $\text{SiO}_2$  – 0,166 моль, 0,416 моль, 0,832 моль; F – 0,053 моль, 0,211 моль, 0,526 моль; Cl – 0,028 моль, 0,113 моль, 0,282 моль и  $\text{CO}_2$  – 0,023 моль, 0,091 моль, 0,227 моль. Общим для всех подсистем является то, что pH раствора в процессе моделирования понижалось с ростом температуры и давления, и изменялось от 7,5 до 5. Подобное поведение pH растворов при высоких температурах и давлениях хорошо согласуется с экспериментальными данными, приводимыми А.А.Маракушевым с соавторами (Маракушев и др., 1983), которые показывают, что в температурном интервале 100-600 °С сохраняется контрастная кислотно-щелочная дифференциация компонентов с концентрированием щелочей и рудных компонентов во флюидном расплаве, а кислот - в равновесном с ним гидротермальном растворе. Кроме того, ни в одной из систем при моделировании не отмечалось выделение  $\beta$ -сподумена и виргилита, так же как и в природных объектах. Прежде чем перейти к непосредственному рассмотрению полученных результатов, необходимо отметить, что высокие содержания F,  $\text{CO}_2$  и Cl, используемые при моделировании, не-

обходимы для того, чтобы создать парциальные давления F, CO<sub>2</sub> и Cl во флюиде и растворе достаточно высокими.

В процессе моделирования получены следующие результаты. Для системы Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O без добавления F, Cl и CO<sub>2</sub> в интервале температур 100-350 °C с понижением давления с 500 до 100 МПа происходит в равновесии «замещение» сподумена (500-350 МПа) чистым петалитом (250-100 МПа) через область (около 350-250 МПа), где сосуществуют эти два минерала. Эвкрипит в данной системе не отмечен. Для системы Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O с добавлением избыточного SiO<sub>2</sub>, а так же F, Cl и CO<sub>2</sub> в интервале температур 100-400 °C с понижением давления от 500 до 100 МПа в большинстве изученных систем сохраняется последовательность «замещения» сподумена петалитом со снижением давления. При этом в системах с добавлением избыточного SiO<sub>2</sub> область выделения петалита расширяется. Добавление в систему CO<sub>2</sub> приводит к выделению только сподумена и в очень узком интервале (200-350 °C) в парагенезисе со сподуменом выделяется эвкрипит. Введение в модельную систему F и Cl усложняет картину (в зависимости от их концентрации появляются локальные области выделения минералов), но не нарушает общую последовательность выделения минералов с понижением давления. Кроме того, во всех промоделированных системах выделяется узкая область (310-380 °C и 100-200 МПа), в которой устойчивы все три минерала (петалит, сподумен и эвкрипит). В дальнейшем планируется продолжение физико-химического моделирования для более точного описания литиевой системы и системы пегматитообразования в целом.

Из всего выше сказанного можно сделать следующие выводы.

1) В сподуменовых пегматитах Бельского поля последовательность кристаллизации Sp | Пет | Sp | Эвк, в петалитовых пегматитах Вишняковского поля – Пет | Sp | Эвк.

2) Учитывая, что эвкрипит образуется в узкой области температуры (310-380 °C) и давления (100-200 МПа), его наличие может являться достоверным репером физико-химических условий. Кристаллизация эвкрипита начинается при более высоких температурах, чем это представлено на диаграмме Д. Лондона, Д. Берта (London, Burt, 1982).

3) Показано, что на устойчивость тех или иных минералов кроме давления, также большое значение оказывает μSiO<sub>2</sub> и μ-летучих, в особенности CO<sub>2</sub>.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 02-05-63295.*

#### *Литература*

- Загорский В.Е., Макагон В.М., Шмакин Б.М. // Геология и геофизика. 2003. Т. 44. № 5. С.422-435.  
Базаров Л.Ш., Орлова Л.М. Генетические исследования в минералогии. Новосибирск, 1976. С. 106-115.  
Иванов И.П. //Геохимия. 2001. № 12. С. 1312-1318.  
Макагон В.М. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 3. С. 693-698.  
Макагон В.М., Чокан В.М. Вестник ГеоИГУ. "Геохимические процессы и полезные ископаемые". № 2. 2000. С. 205-213.  
Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю. // Геол. руд. м-ний. 1983. № 1. С. 3-18.  
Михайлов М.Ю. Минералообразование в эндогенных процессах. Новосибирск. Наука, 1987. С. 67-81.  
Скворцов В.А., Казьмин Л.А., Карпов И.К. // ДАН. 1983. Т. 272. № 5. С. 1220-1222.  
Чокан В.М. Геохимия и минералогия тантала, ниобия и олова в редкометалльных пегматитов Восточного Саяна. Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук. Иркутск, 2002. 26 с.  
Карпов И.К., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinskii V.A. //American Journal of Science. V. 302. 2002. P. 281-311.  
London D., Burt D.M. //American Mineralogist. V. 67. No. 5-6. 1982. P. 483-493.

## **К ВОПРОСУ КЛАССИФИКАЦИИ ГРАНАТОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ**

**Д.А. Яковлев**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Общеизвестно значение минералов-спутников алмаза при оценке потенциальной алмазности тех или иных перспективных участков или конкретных трубчатых тел. Гранат относится к числу важнейших типоморфных протоминералов

кимберлита. Именно этот минерал наряду с алмазом чаще других привлекается в качестве показателя высокобарных условий возникновения кимберлитов или определенной фациальной принадлежности кимберлита.

Исследователи используют различные подходы к классификации гранатов. В качестве критерия разделения используют цветовую окраску, оптико-спектрометрические показатели, химический состав минерала. Наиболее удачной следует признать классификацию Н.В. Соболева, считающего, что содержание СаО и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  определяет принадлежность граната к той или иной ассоциации. Н.В. Соболев делит гранаты с повышенной хромистостью на три парагенезиса (Соболев, 1974): 1) гарцбургит-дунитовый (низкокальциевые гранаты); 2) лерцолитовый (гранаты с умеренным содержанием СаО); 3) верлитовый (обогащенные кальцием гранаты). Самой характерной особенностью составов пиропов из кимберлитов, по мнению Н.Н. Сарсадских (1981), является примесь в них хрома, количество которого варьирует в широких пределах – от долей процента до 20 вес. %. Интересно, что максимальное содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (20,3 %) установлено в пиропе, включенном в алмаз (Соболев и др., 1978). Предполагается (Соболев и др. 1969, 1978; Сарсадских, 1981), что высокохромистые пиропы кноррингитового ряда являются наиболее глубинными среди всех разновидностей пироба, растворимость кноррингитового компонента в пиропе значительно возрастает с увеличением давления.

По содержанию  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Н.Н. Сарсадских (1981) разбивает пиропы на 3 группы: низкохромистые ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – менее 3 %), умереннохромистые (3-5 %) и высокохромистые (> 5 %). Среди высокохромистых пиропов в зависимости от содержания кальция выделяются 2 ряда кноррингито-пироповый и уваровит-пироповый. Первый из них характеризуется пониженным содержанием СаО, обычно не превышающим 5 %. В пиробах этого ряда хром связывается с Mg в кноррингитовый компонент, содержание которого может достигать 40 мол.%. Гранаты второго ряда отличаются повышенным количеством СаО – от 8 до 24 %. Cr с Са образуют уваровитовый компонент, доля которого в крайних наиболее высокохромистых членах ряда составляет 35-40 мол.%. А.Д. Харьков выделяет следующие разновидности гранатов: а) высокохромистые низкокальциевые малинового цвета; б) высокохромистые высококальциевые зеленые; в) фиолетово-красные гранаты с умеренным содержанием хрома; г) красные гранаты с пониженным содержанием хрома; д) гранаты с низким содержанием хрома оранжево-красного цвета.

Широкое распространение получили классификации гранатов, основанные на использовании методики кластерного анализа (Доусон, 1983; Богатиков, Гаранин и др., 1999). Однако, слишком большое число самостоятельных групп, попадание в одну и ту же группу гранатов явно разного генезиса, а главное, явная субъективность данных разработок делает затруднительным применение подобных классификаций.

Оптимальными условиями принимаемой классификации должны быть простота использования и воспроизводимость полученных результатов. Мы за основу классификации гранатов взяли содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а также разделение гранатов в координатах  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и СаО по парагенетическим группам. Использование данных окислов является традиционным, широко применяемым в геологической практике. По содержанию  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  гранаты разделены на 4 группы: 1) 0–0,2 %; 2) >0,2 –2 %; 3) >2–4 %; 4) >4 %. Разделение гранатов в координатах  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и СаО проводится нами на основе известной двойной диаграммы Н.В.Соболева (1974), в которой выделены следующие парагенетические группы гранатов (табл. 1):

Таблица 1

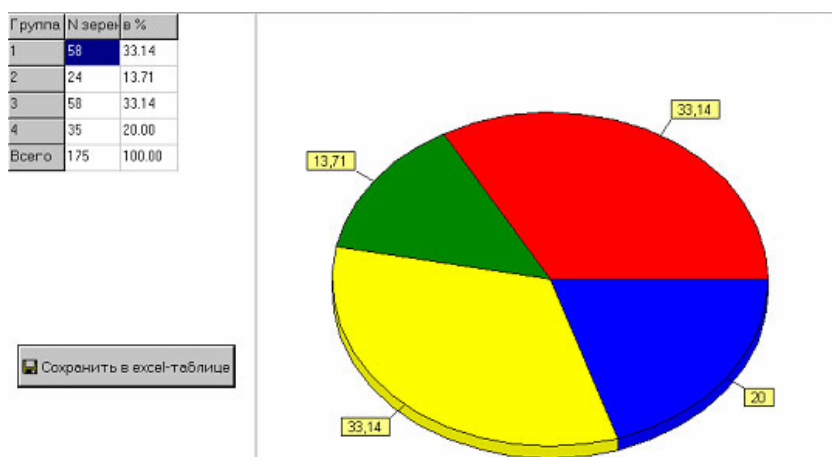
## Классификация парагенетических групп гранатов

№	Тип парагенезиса	Средне-статистическое распределение парагенетических групп граната Далдынского поля	Формулы содержания $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ , ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ за $x$ , $\text{CaO}$ за $y$ )	Число анализов
1	Эклогитовый	13,5	$x \leq 0,2; y \leq 7;$	55
2	Эклогитоподобный, коровый	3,9	$x \leq 0,2; y > 7;$	55
3	Дунит-гарцбургитовый, низкохромистый	0,5	$x \leq 4; y \leq 0,125*x + 3,5;$	55

окончание таблицы 1.

4	Дунит-гарцбургитовый высокохромистый	9,4	$x > 4; y \leq 0,4*x + 2,4;$	55
5	Пироксенито-вебстеритовый	36,3	$x \leq 4; y \leq -0,083*x + 6,5;$	55
6	Лерцолитовый, среднехромистый	19,8	$4 < x \leq 5; y \leq -0,083*x + 6,5;$	55
7	Лерцолитовый, высокохромистый	12,5	$5 < x \leq 6; y \leq 0,4*x + 3,6;$	55
8	Верлитовый	4,0	$x > 6; y \leq 0,4*x + 3,6;$	55
9	Дунит-гарцбургитовый, алмазонасный.	3,8	$x > 5; y \leq 0,38*x + 1,6;$ (алмазонасные)	55

Формулы использованы для полей соответствующих парагенетических групп на графике  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ . На основе описанного подхода к классификации нами составлены паспорта более чем для 50 кимберлитовых тел Далдынского поля, а также паспорта для ореольных участков в пределах данного поля. В результате мы получили данные по соотношению парагенетических групп граната (около 5000), которые с высокой степенью достоверности характеризуют разрез верхней мантии под Далдынским кимберлитовым полем, указывая на ту или иную роль участия разных гранатосодержащих парагенезисов в нем.

Рис. 1. Распределение гранатов по группам по содержанию  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  для ореольного участка 28-9095.

В качестве примера использования принятой классификации на рисунках 1 и 2 (проба 28-9095) показаны особенности распределения гранатов в пределах куста трубок Загадочная-Кусова участка 28. Участок расположен в верховье руч. Аллараа-Чочурдаах, на юго-западном продолжении линейного куста трубок Загадочная-Кусова. Соотношение парагенетических групп граната в пробах 28-9091 и 28-9104



близко друг другу, и, в свою очередь, они близки к распределению в трубке Загадочная и Кусова (табл. 2). Распределение парагенетических групп в пробе

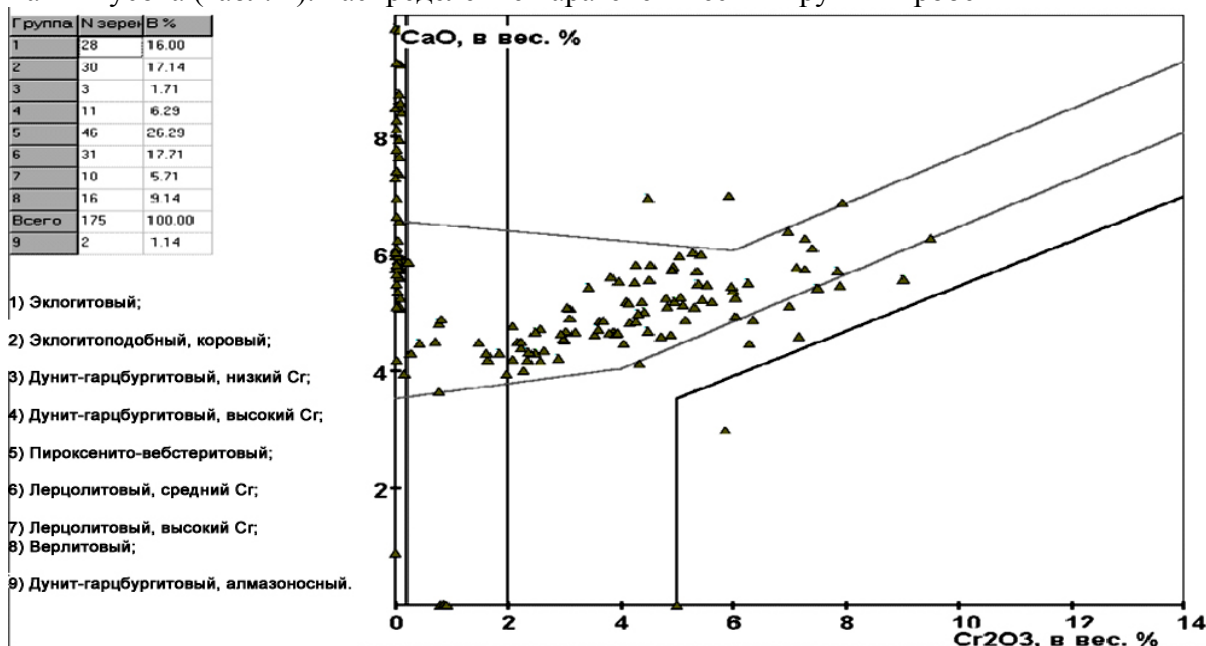


Рис. 2. Распределение гранатов по парагенетическим группам в координатах CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для ореольного участка 28-9095.

28-9095 имеет заметные отличия. Кроме того, в составе этой пробы встречены гранаты мегакристной ассоциации, не характерные для трубок Загадочная и Кусова. Высокая представительность проб указывает, вероятно, на реально существующие разные коренные источники для соответствующих ореолов. И таким образом, нами дается оложительное заключение о возможности обнаружения нового кимберлитового тела в пределах данного района при этом кимберлитовая трубка может оказаться алмазоносной, на что указывает нахождение граната и хромшпинелида алмазоносной ассоциации.

Таблица 2.

Разделение гранатов по парагенетическим группам (в %) в координатах CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Соболев, 1974) для ореольных участков и ближайших трубок

Группа	участок 28-9091 (107)	участок 28-9095 (175)	участок 28-9104 (103)	трубка Загадочная (112)	Трубка Кусова (44)
1	36,45	16	35,92	34,82	9,09
2	28,04	17,14	31,07	48,21	6,82
3	0	1,71	0	0	0
4	0	6,29	0,97	3,57	2,27
5	13,08	26,29	7,77	3,57	15,91
6	13,08	17,71	16,5	4,46	29,55
7	5,61	5,71	3,88	0,89	13,64
8	3,74	9,14	3,88	4,46	22,73
9	0	1,14	0	0	0
	100	100	100	100	100

Полученный большой аналитический материал по составу граната имеет высокую значимость для решения множества прикладных и научных задач. Принятие

исследователями единой и простой классификационной схемы разделения граната оказалось достаточным для создания минералогических портретов известных кимберлитовых трубок, которые могут эффективно использоваться для поиска новых трубочных тел.

#### *Литература*

- Бобриевич А.П., Бондаренко М.Н., Гневушев М.А. и др.* Алмазные месторождения Якутии. М.: Гос. научн.-техн. изд-во литературы по геол. и охране недр. 1959. 527 с.
- Богатилов О.А., Гаранин В.К., Кононова В.А., Кудрявцева Г.П., Васильева Е.Р., Вержак В.В., Веричев Е.М., Парсаданян К.С., Посухова Т.В.* Архангельская алмазоносная провинция. М.: Изд-во МГУ. 1999. 524 с.
- Доусон Дж.* Кимберлиты и ксенолиты в них: Пер. с англ. М.: Мир. 1983. С. 113-118.
- Костровицкий С. И.* Геохимические особенности минералов кимберлитов. Новосибирск: Наука. 1986. 263 с.
- Соболев Н.В., Харьков А.Д., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н.* // Геология и геофизика. № 12. 1973. С. 15-20.
- Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах, Новосибирск. Наука. 1974. 264 с.
- Соболев Н.В., Харьков А.Д.* Глубинные ксенолиты и верхняя мантия. Новосибирск: Наука. 1975. С. 28-47.
- Соболев В. Н., Тэйлор А.А., Снайдер Г.А., Соболев Н.В., Похиленко Н.П., Харьков А.Д.* // Геология и геофизика. Т. 38. 1997. С. 206-215.
- Харьков А.Д., Квасница В.Н., Сафронов А.Ф., Зинчук Н.Н.* Типоморфизм алмаза и его спутников. АН УССР. Ин-т геохимии и физики минералов. Киев: Наук. Думка, 1989. С. 40-59.
- Харьков А.Д., Зинчук Н.Н., Крючков А.И.* Геолого-генетические основы шлихо-минералогического метода поисков алмазных месторождений. М.: Недра. 1995. С. 145-149.

## **ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ** **МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ЛЕСООБРАЗУЮЩИХ ПОРОДАХ И КУСТАРНИКАХ** **ПРИОЛЬХОНЬЯ**

**И.О. Андреева**

*Институт географии СО РАН, Иркутск*

В Приольхонье сформировалась наиболее контрастная переходная зона тайги и степи со сложной ландшафтной структурой, представленной горно-таежными, подтаежными и горно-степными геосистемами (Снытко и др., 2001). Особенности ландшафтно-геохимических условий здесь обусловлены резкой сменой подтаежных светлохвойных геосистем кислого класса остепненными светлохвойными переходного класса и горно-степными кальциевого класса.

Объектами исследований явились основные виды растений древесного и кустарникового яруса типичных элементарных геохимических ландшафтов (фаций): элювиальная сосново-лиственничная с зеленомошно-брусничниковая кустарниковая на литогенной почве (т. 1); трансэлювиальная сосново-лиственничная рододендровая зеленомошно-осоковая на дерновой литогенной почве (т. 12); элювиальная редколесная остепненная лиственничная разнотравно-злаковая с мхами на дерновой лесной маломощной почве (т. 8); трансэлювиальная кустарниковая злаково-разнотравно-осочковая с единичными соснами на литогенной почве (т. 14); трансэлювиальная разнотравно-злаковая с единичными соснами на горной каштановидной почве (т. 5).

Для характеристики химического состава использованы данные о валовом содержании микроэлементов в золе растений по результатам приближенно-количественного спектрального анализа.

Как известно, растения обладают двумя видами биогеохимической специализации: филогенетической и онтогенетической (Ковалевский, 1984). Филогенетическая специализация связана с закреплением в растениях видовых свойств, определяющих способность вида к формированию того или иного химического состава в определенных геохимических условиях. Онтогенетическая проявляется в характере поглощения химических элементов морфологическими частями растений.

Данные о среднем составе золы наземных растений приведены в работах А.П. Виноградова (1957), А.И. Перельмана (1975). Содержание химических элементов в золе коры лиственницы Восточного Прибайкалья исследовал А.П. Ковалевский (1984). В качестве фоновых концентраций для исследуемой территории можно рассматривать данные о содержании элементов в лиственнице Мухор-Кучелгинского участка (Филиппова, Санина, 1993). Согласно этим данным уровни средних концентраций большинства элементов в золе лиственницы в несколько ниже кларков А.И. Перельмана. Однако содержание Со и Мо превышает кларк до 10 раз и Ni до 100 раз.

Интенсивность поглощения и накопления микроэлементов растительностью характеризует коэффициент биологического поглощения. Характер накопления элементов зависит от происхождения, возраста и систематического положения растения, а также от ландшафтно-геохимических условий. А.И. Перельман (1975) предложил классификацию химических элементов по величине коэффициентов биологического поглощения.

Анализ коэффициентов биологического поглощения (табл.) показал ярко выраженную катионофильную специализацию растений – интенсивное накопление Mn, Cu, Ni и Sr, относящихся к катионогенным элементам, интенсивно аккумуляруемыми гумидокатными и ариданитными растениями. Mn и Cu интенсивно накапливаются

во всех исследуемых видах древесных пород и кустарников, а Ni и Sr в кизильнике, березе и осине. В коре хвойных пород и ветках лиственницы наиболее стабильно протекает накопление и сильный захват большинства изучаемых микроэлементов. Слабый захват Sr характерен как для древесных пород, так и для кустарников. Особенно типичен слабый захват Sr для хвои лиственницы, наряду с V и Ti.

Таблица

Коэффициенты биологического поглощения микроэлементов

№ фации	Растение	Структурная часть растения	Интенсивное и сильное накопление >10	Среднее накопление и сильный захват 10-0,7	Средний, слабый и очень слабый захват <0,7	
Т. 1	Сосна	Хвоя	Mn	Cu, Co, Ni, Pb, Ti, V	Cr, Sr, Ba	
		Ветки	Mn, Cu	Sr, Pb, Co, Ba, Ni, Ti, V	Cr	
		Кора	Mn, Cu	Pb, Sr, Co, Cr, Ba, V, Ni, Ti		
	Лиственница	Шишки	Mn, Cu	Ni, Co, Sr, Pb, Cr, Ba, Ti, V		
		Хвоя	Mn	Cu, Sr, Co, Ba, Ni, Pb	Cr, Ti, V	
		Ветки	Cu	Sr, Ba, Ni, Co, Pb, Cr, V, Ti		
	Спирея	Кора	Mn, Cu	Ba, Sr, Co, Pb, Ni, Cr, Ti, V		
		Ветки	Cu	Mn, Sr, Ba, Ni, Pb, Co	Cr, Ti, V	
	Кизильник	Листья	Mn	Cu, Sr, Ni, Co, Ba, Pb	Cr, Ti, V	
		Ветки	Mn, Ni, Sr, Cu	Ba, Co, Pb, Ti, V	Cr	
	Береза	Листья	Mn, Ni, Sr, Cu	Ba, Co, Pb, Ti, V	Cr	
		Ветки	Mn, Ni, Cu	Sr, Co, Pb, Ti	Cr, V, Ba	
Т. 12	Сосна	Листья	Mn	Cu, Ni, Sr, Ba, Co, Pb	Cr, Ti, V	
		Хвоя	Mn, Cu	Ni, Co, Sr	Ti, Pb, Cr, V, Ba	
		Ветки	Mn, Cu	Sr, Co, Ni	Ti, Pb, Cr, Ba, V	
	Лиственница	Кора	Mn, Cu	Sr, Ni, Co, Pb, Ba, Ti, Cr, V		
		Ветки	Cu	Ba, Sr, Ni, Co, Pb, Ti	V, Cr	
	Осина	Кора	Mn, Cu	Sr, Ba, Ni, Pb, Co, Cr, Ti, V		
		Ветки	Sr	Mn, Cu, Co, Ni, Ti	Pb, Cr, V, Ba	
	Багульник	Листья	Mn	Co, Cu, Sr, Ni, Ba	Pb, Ti, V	
		Ветки	Mn, Cu	Ni, Ba, Sr, Co, Pb, Ti	V, Cr	
	Т. 8	Лиственница	Листья	Mn, Cu	Ni, Sr, Co	Ti, Pb, Cr, V, Ba
			Хвоя	Mn	Ba, Cu, Sr, Co, Ni, Pb, Ti	Cr, V
			Ветки	Mn	Ba, Cu, Sr, Co, Ni, Pb, V, Ti, Cr	
Т. 14	Сосна	Кора		Mn, Pb, Cu, Sr, Co, Ti, Ni, V, Ba, Cr		
		Хвоя	Mn	Cu, Ni, Sr, Co	T, Cr, V, Ba	
		Ветки	Cu	Mn, Sr, Co, Ni, Ti	V, Pb, Cr, Ba	
Т. 5	Сосна	Кора	Cu	Sr, Mn, Co, Ni, Ti, Ba, V, Pb	Cr	
		Хвоя	Mn	Cu, Pb, Sr, Ba	Ni, Co, Ti, V, Cr	
		Ветки		Mn, Cu, Sr, Pb, Ba	Ni, Co, Ti, V, Cr	

Примечание: характеристику фаций см. в тексте.

В целом концентрация и характер распределения микроэлементов золе древесных и кустарниковых растений отражают общие закономерности их биогеохимической специализации. Корреляция содержания микроэлементов в золе древесных и кустарниковых экобиоморф и в коренных породах свидетельствует об отсутствии техногенного загрязнения геосистем территории исследований.

*Исследования проводятся в рамках Интеграционного проекта СО РАН №104.*

*Литература*

Снытко В.А., Данько Л.В., Кузьмин С.Б., Сизых А.П. // География и природные ресурсы. 2001. № 2. С. 61–68.

- Ковалевский А.П.* Биогеохимические поиски рудных месторождений. М.: Недра, 1984.  
*Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР. 1957.  
*Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа. 1975.  
*Филиппова Л.А., Санина Н.Б.* // Изв. вузов. Геология и разведка. 1993. № 3. С. 50-56.

## **БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ДОННЫХ ОСАДКАХ ОЗЕРА БАЙКАЛ**

**Е.В. Верховина**

*Институт Земной коры СО РАН, Иркутск*

В результате открытий последних десятилетий, которые можно отнести к бактериальной палеонтологии в широком смысле слова, представления об эволюции геосферно-биосферной системы дали основу новому мировоззрению, в котором большое значение придается кооперативным взаимоотношениям. Становление системы биогеохимических циклов имело место в период господства на Земле бактерий и может быть понято на основании сопоставления современных процессов взаимодействия бактериальных сообществ с геологическими факторами (Заварзин, 2003). Биогеохимическое направление осадкообразования берет начало с работ В.И. Вернадского (1994), который впервые выявил, что живые организмы являются не второстепенным, а главным фактором, определяющим миграцию химических элементов в биосфере.

На всех этапах геохимической истории железа и марганца и в современных процессах их трансформации в биосфере участвуют различные группы автотрофных и гетеротрофных микроорганизмов. Систематика этой физиологической группы часто пересматривается (Горленко и др., 1977) из-за способности многих микроорганизмов окислять железо и марганец только в определенных условиях. В последние годы, появилась такая точка зрения, что хемоорганотрофные бактерии могут осуществлять ряд процессов трансформации соединений железа. Это транспорт Fe (III) – оксидов и гидроксидов через клеточную мембрану с использованием сидефоров, биогенез минералов железа с дальнейшим их осаждением или растворением при Fe (III) – восстановлении (Верховцева, 1995).

Несмотря на наличие и широкое распространение марганцекоксилирующих бактерий в воде и грунтах пресноводных озер, их важность в геохимическом циркулировании марганца еще подвергается сомнению. Некоторые исследователи выдвинули гипотезы о том, что окисление марганца в природе идет абиотично (Goldberg, 1963; Barnes, 1967; Bender, 1972). Другие исследователи считают, что марганец окисляется, в основном, бактериальным путем (Tyler, Marshal, 1970; Ehrlich, 1980; Emerson, 1979, 1982). Полученные экспериментальные результаты показали, что при добавлении в воду антибиотиков, окисление марганца практически прекращается (Charpic et al., 1982). Исследователи делают вывод о том, что бактерии играют очень важную роль в геохимических превращениях марганца.

В круговоротах железа и марганца в природе много общего, поскольку они близки по своему электронному строению. Благодаря этому, железо и марганец часто встречаются вместе. В водных растворах их гидроксиды выпадают в осадок. Однако есть и различия: гидроксиды железа осаждаются даже в кислой среде при pH-2,5; а гидроксиды марганца – в нейтральной и щелочной. Это определило разделение элементов и изменение их соотношений в различных объектах биосферы. Нейтральные и кислые растворы могут содержать высокие концентрации ионов закисного железа и закисного марганца. В щелочной среде ионы этих элементов могут оса-

ждаться в виде гидроокисей, карбонатов, силикатов или сульфидов. Существенное значение в биогеохимии железа и марганца имеет их способность вступать в реакцию с органическими кислотами. Образуются сложные хелатные металлоорганические комплексы, которые служат энергетическим материалом для гетеротрофных микроорганизмов. Разложение органической составляющей органо-железистых и органо-марганцевых комплексов, освобождение и окисление металлов обуславливают их концентрацию в коре выветривания, почвах, донных отложениях пресноводных водоемов и морей.

Микроорганизмы, участвующие в круговороте железа и марганца, распространены в морях и озерах достаточно широко. Существует общая схема круговорота железа и марганца в олиготрофных озерах (Кузнецов, 1970). Обычно марганец и железо поступают в водоем с водосборной площади в окисленном состоянии и из водного тела и оседают в донные отложения. Окисление закисных соединений железа и марганца происходит в поверхностном слое донных отложений.

Типичным представителем крупных олиготрофных озер является Байкал. В водной толще железо и марганец практически отсутствуют, в то время как в грунтовых поровых растворах содержание  $Mn^{2+}$  варьирует от 0,11 до 4,44 мг/л. Причем, максимальное количество величин регистрируется в слое донных осадков 5-10 см в тех пробах, где наблюдалось увеличение рН до 7,5-7,9 (Гранина, 1991). В ряде районов в донных отложениях происходит образование железо-марганцевых руд в виде корок, конкреций и прослоек. Мощность и структура окислительной зоны в донных осадках, где в виде тех или иных формах накапливаются окислы, связаны с интенсивностью поступления органических веществ и связанных с ними восстановительных процессов.

В оз. Байкал Г.А. Дубининой (1977) проведен сравнительный анализ вертикального распределения микроорганизмов этой группы в колонках грунта. Это позволило установить, что максимальная активность железобактерий, так же как и марганцевосстанавливающих, наиболее выражена в самом верхнем слое осадков, относительно обогащенном органическим веществом. Проявление современных процессов диагенетического перераспределения форм марганца и железа обуславливает возникновение в верхнем слое рудных образований.

Более поздними исследованиями показано (Коробушкина и др., 1995), что количество железобактерий в вертикальном разрезе колеблется от  $10^2$ - $10^7$  кл.  $г^{-1}$  осадка. Выявлена зависимость их развития в особых микроаэрофильных экологических нишах, где содержание  $Fe_2O_3$  и  $MnO$  составляет соответственно 7-12 и 0,1-0,16 %.

В наших исследованиях, касающихся определения численности железомарганцевых бактерий, проведены как часть комплексных работ по изучению раннего диагенеза в 1989-1992 гг. и проекта «Байкал-бурение» (скважины BDP 93/1 BDP 96/3). Присутствие  $Mn^{2+}$  наблюдалось во всей водной толще, содержание его варьировало от 10 до 80 моль/л. (Bucholz et al, 1989).

Бактерии, окисляющие соединения марганца были выявлены нами во всех пробах. Их количество варьировало от  $5 \cdot 10^3$  кл/г, до  $40 \cdot 10^3$  кл/г. Высокая численность этой группы бактерий выявлена в колонке (слой 4-6 см) и составляла  $150 \cdot 10^3$  кл/г. Максимальные величины наблюдались в поверхностном слое осадков. Известно, что развитие железомарганцевых бактерий зависит от одновременного присутствия кислорода и восстановленных форм железа и марганца, а также величины рН. Этим и определяется область их распространения в особых экологических нишах, характеризующихся неравновесными условиями среды.

Бактерии, окисляющие железо, встречаются очень редко, и составляют единицы и десятки на грамм грунта, и обнаружены в 12 % исследованных проб. Обычно

они выявляются в верхнем слое донных отложений, богатых органическим веществом.

Итак, наличие марганец- и железоокисляющих бактерий в колонках и кернах донных отложений свидетельствует о том, что в оз. Байкал имеет место круговорот железа и марганца под действием микроорганизмов.

В последнее время появились работы по созданию физико-химических моделей, процессов раннего диагенеза донных отложений Байкала. Имитационные модели позволяют понять механизм образования железомарганцевых конкреций на Байкальском дне (Кашик и др., 1991). Например, от начальной окислительной стадии диагенеза до стадии сульфатредукции содержание железа и марганца в грунтовых растворах повышается соответственно на 4-5 порядков. Такой значительный градиент концентрации вызывает интенсивный диффузный поток двухвалентного железа и марганца в верхние слои отложений и образование твердых фаз-гетита и пиролюзита. Именно этим объясняется отсутствие в грунтовых колонках железомарганцевых стяжений, т.к. при захоронении они растворяются уже на раннедиагенетической стадии.

В дальнейшем, работы по созданию физико-химических моделей позволят выявить роль микроорганизмов в геохимическом цикле железа и марганца в донных осадках озера Байкал.

#### *Литература*

- Вернадский В. И.* Живое вещество и биосфера. М.: Наука, 1994.  
*Верховцева Н.В.* // Микробиология. 1995. Т. 64. № 4. С. 473-478.  
*Горленко В.М., Дубинина Г.А., Кузнецов С.И.* Экология водным микроорганизмов. М. Наука, 1977.  
*Гранина Л.З.* // Геохимия. 1991. № 10. С. 1493-1500.  
*Дубинина Г. А.* // Успехи микробиологии. 1977. В. 13. С. 117-121.  
*Заварзин Г.А.* // Палеонтологический журнал. 2003. № 6. С. 16-24.  
*Кашик С.А., Мазилев В.Н.* // ДАН. 1991. Т. 316. № 4. С. 966-969.  
*Коробушкина Е. Д., Мамитко В. Р., Сокольников И. В.* // Проблемы экологии. 1995. Т. 2. С. 40-42.  
*Кузнецов С.И.* Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. М.: Наука. 1970. 439 с.  
*Barnes S. S.* // Science. 1967. P. 63-65.  
*Bender M. L.* // IDOE, NSF. 1972. P. 73-80.  
*Buchholz L., Edgington D., Klump V., Kusner U., Verkhozina V. et al.* // Lakes Letter. 1989. V. 20. № 1. P. 48.  
*Chapnick S. D.* // Limnol. Ocenogr., 1982. 27 (6). P. 1004-1014.  
*Ehrlich H. L.* // Biochemistry Aust. Acad. Sci. 1980. P. 327-332.  
*Emerson S. R. E., Cranston, Liss P. S.* // Deep-Sea Res. 1979. P. 159-178.  
*Goldberg E. D.* // M. N. Hill. Interscience. 1963. V. 2. P. 3-25.  
*Tyler P. A., Marshall K. C.* // Microb. Serol. 1970. V. 33. P. 171-183.

## **НОВЫЙ СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ СТВОРОК ДИАТОМОВЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

**С.С. Кострова**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

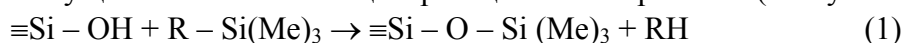
Донные отложения океанов, морей, озер содержат информацию об изменении природной среды и климата (Кузьмин, 2000; Кузьмин, 2001; Борзенкова, 2002). Одним из эффективных и широко используемых приемов для ее расшифровки является кислородно-изотопный метод, основанный на изучении вариаций  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в карбонатах биогенного происхождения, например, в фораминифах, раковинах моллюсков и кораллах. (Большаков, 2003; Brandriss et al., 1998; Goodfriend et al., 2002; Kuhnert et al., 1999). В тех случаях, когда биогенные карбонаты в донных отложениях отсутствуют, в частности в осадках озера Байкал, в качестве альтернативного объекта ис-

следования можно использовать створки диатомовых водорослей (Labeyrie et al., 1982; Гавриш, 2001), которые в химическом плане представляют собой аморфный кремнезем ( $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) (Айлер, 1982).

Выделение створок диатомовых водорослей из осадков является весьма сложной и пока до конца нерешенной задачей, что требует разработки такого способа их выделения, который позволял бы получать препараты, пригодные для измерения изотопного состава кислорода.

Поверхность створок содержит большое количество силанольных ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) групп, наличие которых обуславливает ее гидрофильность. Если протон этих групп заместить на неполярный радикал, то поверхность станет гидрофобной. В этом случае створки не будут смачиваться водой, следовательно, не будут тонуть, а останутся на ее поверхности, в отличие от минеральных фаз, поверхность которых при химической обработке не приобретет гидрофобных свойств.

Модификация поверхности створок с целью придания им гидрофобных свойств осуществляется с помощью реакции силилирования (Кашутина и др., 1975)

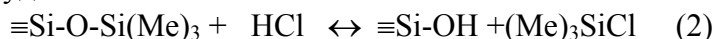


где Me: -  $\text{CH}_3$ ; R: -  $\text{Cl}$ , -  $\text{NH}_2$  и др.

В качестве силилирующего агента применяется гексаметилдисилазан ( $[\text{Si}(\text{Me})_3]_2\text{NH}$ ) (Мижирицкий и др., 1987). В качестве растворителя используется н-гексан.

Реакция (1) протекает с высокой скоростью, и для придания поверхности створок гидрофобных свойств достаточно двух-трех часовой обработки образца смесью агента и растворителя при комнатной температуре. После силилирования препарат необходимо высушить, поместить в делительную воронку и энергично встряхнуть с раствором аммиака. Терригенный материал осядет на дно делительной воронки, а створки диатомовых водорослей останутся на поверхности.

Створки с силилированной поверхностью могут быть использованы для дальнейших исследований. При необходимости силильные группы с поверхности легко удаляются соляной кислотой:



Следует отметить, что подавляющее большинство известных методов выделения створок диатомовых водорослей из осадка позволяют получать чистые препараты только после удаления органического вещества и глинистой фракции донных отложений (Leng et al., 2001; Mikkelsen et al., 1978; Диатомовые..., 1974). Предложенный метод в этом плане не является исключением.

Сжигание основной массы органического вещества осуществляется перекисью водорода (Hyeong et al., 2000) на начальных стадиях и кратковременной обработкой смесью концентрированных азотной и хлорной кислот (1 : 1) (Leclerc et al., 1987; Shmidt et al., 1997; Shmidt et al., 2001) на заключительном этапе. Далее следуют ситование и отмучивание пробы. Полученные после удаления органического вещества и мелкой фракции осадка концентраты содержат 60-98 % створок диатомовых водорослей (рис. 1). Дальнейшая очистка створок проводится с помощью предложенного выше способа.

Данные изучения смер-слайдов препаратов створок, полученных с помощью разработанного метода, показывают, что в подавляющем большинстве случаев удается получить створки диатомовых водорослей высокой чистоты. Но в некоторых случаях препараты содержат примеси терригенного материала, и выделены они, в основном, из осадка с высоким содержанием глинистой фракции. Неполную очистку образца, по всей видимости, можно объяснить происходящим в водной среде агрегатированием частиц, при котором часть частиц терригенного материала вместе с диа-



томеями остается на поверхности воды тем самым, загрязняя препарат. Поэтому для дезагрегации осадка и более полного удаления глинистой фракции вместо воды при отмучивании используется 1% раствор пиррофосфата натрия. А при окончательной очистке препаратов вместо раствора аммиака применяется 5% раствор  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Предпринятые меры позволяют полностью удалить из образца примесь терригенного материала, на что указывают данные как оптической (рис. 1), так и электронной сканирующей микроскопии (рис. 2).

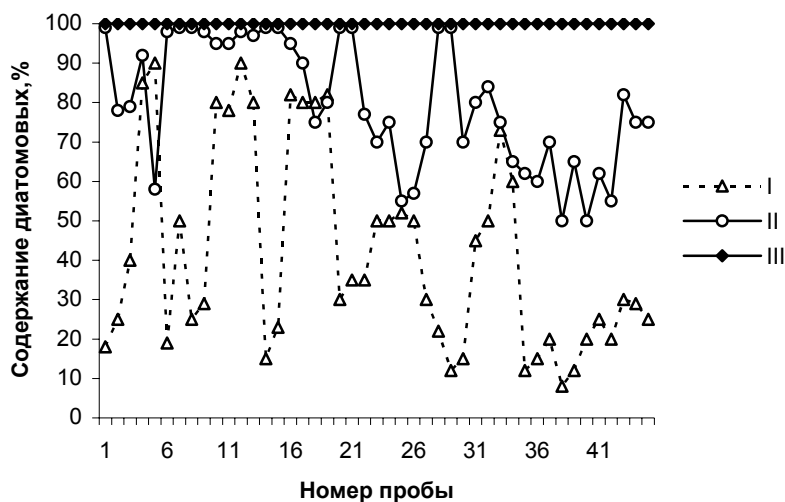


Рис. 1. Содержание диатомовых в исходных пробах и полученных концентратах (данные оптической микроскопии):

- I – исходная проба,
- II – проба после удаления органического вещества и глинистой фракции,
- III – проба после окончательной очистки.

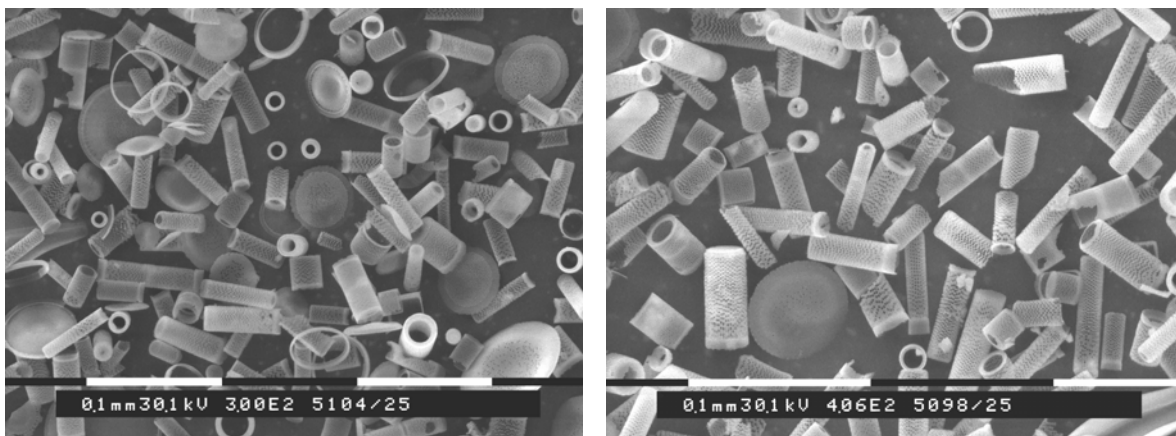


Рис. 2. Препараты створок диатомовых водорослей (сканирующая электронная микроскопия; анализ выполнен в ЦКП “Ультрамикроанализ” Лимнологического института СО РАН).

Таким образом, разработана методика выделения из осадка створок диатомовых водорослей, которая позволяет получить препараты, пригодные для изотопных измерений. Предложенная методика является оригинальной, достаточно простой в реализации и не требует дорогостоящего оборудования и реактивов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Проект № 02-05-64781.

#### Литература

- Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. М.: Мир. 1982. Ч.2. С. 441-1127.
- Большаков В.А. Изотопно-кислородный метод изучения палеоклиматических изменений // Новая концепция орбитальной теории палеоклимата. М., 2003. 256 с.
- Борзенкова И.И. // Изменения климата и их последствия. СПб.: Наука, 2002. С. 75-92.
- Гавриш В.М., Бобров В.А., Хлыстов О.М. // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 1-2. С. 329-338.
- Диатомовые водоросли СССР: ископаемые и современные. Л.: Наука, 1974. Т. 1. 403 с.
- Кашутина М.В., Иоффе С.А., Тартаковский В.А. // Успехи химии. 1975. Т. XLIV. Вып.9. С. 1620-1648.
- Кузьмин М.И. // Вестник Российской академии наук. 2000. Т. 70. № 2. С. 109-116.
- Кузьмин М.И., Карабанов Е.Б., Каваи Т. и др. // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 1-2. С. 8-34.
- Мижурецкий М.Д., Южелевский Ю.А. // Успехи химии. 1987. Т. LVI. Вып. 4. С. 617.
- Brandriss M.E., O'Neil J.R., Edlund M.B., Stoermer E.F. // Geochim. et cosmochim. acta. 1998. V. 62. № 7. P. 1119-1125.
- Goodfriend G.A., Ellis G.L. // Geochim. et cosmochim. acta. 2002. V. 66. № 11. P.1987-2002.
- Hyeong K., Capuano R. // Geochim. cosmochim. acta. 2000. V. 64. № 22. P. 3829-3837.
- Kuhnert H., Patzold J., Hatcher B. et al. // Coral Reefs. 1999. № 18. P. 1-12.
- Labeyrie L.D., Juillet A. // Geochim. cosmochim. acta. 1982. V.46. P. 967-975.
- Leng M., Barker P., Greenwood P. Et al. // Journal of Paleolimnology. 2001. N 25. P. 343-349.
- Leclerc J.A., Labeyrie L. // Earth and Planetary Science Letters. 1987. V. 84. P. 69-74.
- Mikkelsen N., Labeyrie L., Berger W. // Nature. 1978. V. 271. № 2. P. 536-538.
- Schmidt M., Botz R., Stoffers P. Et al. // Geochim. cosmochim. acta. 1997. V. 61. № 11. P. 2275-2280.
- Schmidt M., Botz R., Ricert D. et al. // Geochim. cosmochim. acta. 2001. V. 65. № 2. P. 201-211.

## СОХРАННОСТЬ ДИАТОМОВЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ В ВЕРХНЕМ СЛОЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗ. БАЙКАЛ

А.О. Костюковская

Лимнологический институт СО РАН, Иркутск

Диатомовые водоросли составляют большую часть потока биогенного кремнезема и органического вещества, направленного ко дну оз. Байкал (Вотинцев и др., 1975). Многокилометровая осадочная толща оз. Байкал (Hutchinson *et al.*, 1992) хранит в себе непрерывную летопись палеоклиматов Евразии (Коллектив..., 1998, Коллектив..., 2000); путь к ее расшифровке основан на анализе створок диатомей (Grachev *et al.*, 1998). Успешность захоронения диатомей в осадках зависит от скорости седиментации, pH и температуры среды, зернистости осадка, воздействия биологических (бактериальная деструкция, выедание зоопланктоном) и др. факторов (Flower, 1993; Bidle, Azam, 1999). Сведения о степени сохранности диатомей в осадках характеризуют условия захоронения и могут дать информацию, полезную при построении палеолимнологических реконструкций.

В работе исследовалась сохранность створок двух эндемичных видов оз. Байкал, играющих основную роль в современном осадконакоплении – *Aulacoseira baicalensis* (K. Meyer) Simonsen и *Cyclotella minuta* (Skvortzov) Antipova. Было проанализировано 35 образцов верхнего 1-см слоя донных отложений, отобранных в 1993 г. в глубоководных котловинах спокойного осадконакопления и на Селенгинском мелководье (табл.). После обработки 30-процентной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> пробы исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Philips SEM 525M.

Стадии растворения *C. minuta* определялись по Flower (1993). Растворение створки *C. minuta* идет центростремительно, начинаясь с растворения гиалиновых перемычек между порами и образованием сплошных «щелей» (2 стадия), затем растворяется периферийная зона створки, остатки загиба удерживаются немногими оставшимися гиалиновыми полосами (3 стадия). В дальнейшем загиб обламывается и

идет коррозия центральной зоны с постепенным уменьшением диаметра, и размытие отверстий центральных выростов (двугубых выростов и выростов с опорами) (стадии 4-6). Створки без видимых следов растворения принимались за 1 стадию (Flower, 1993).

Для *A. baicalensis* по данным СЭМ мною было выделено 5 стадий растворения. Деградация панциря *A. baicalensis* начинается с растворения велума,

Таблица.

№	Станции	Глубина, м	Широта	Долгота	№	Станции	Глубина, м	Широта	Долгота
1	1	1360	51°38'52"	104°35'03"	19	53	1693	53°09'42"	107°47'31"
2	3	1338	51°38'59"	104°22'25"	20	54	1695	53°07'17"	107°53'47"
3	14	1448	51°39'40"	105°08'17"	21	67	937	54°33'01"	109°00'00"
4	16	1502	51°47'27"	105°27'15"	22	77	820	55°25'35"	109°25'56"
5	20	1367	51°55'02"	105°40'32"	23	78	905	55°03'09"	109°13'10"
6	28	27	52.15'05"	106°07'25"	24	79	807	54°47'59"	109°26'34"
7	33	24	52°18'59"	106°13'11"	25	86	431	54°17'24"	109°13'14"
8	34	30	52°23'25"	106°20'26"	26	87	840	54°17'28"	108°59'57"
9	35	175	52°27'15"	106°26'31"	27	88	920	54°17'30"	108°46'58"
10	36	308	52°27'11"	106°33'35"	28	89	860	54°09'59"	108°39'11"
11	37	77	52°27'07"	106°40'00"	29	90	460	54°09'51"	108°47'03"
12	39	776	52°33'28"	106°53'05"	30	91	820	54°09'50"	109°00'05"
13	41	1337	52°43'03"	107°00'05"	31	92	684	54°09'51"	109°12'14"
14	42	1393	52°51'11"	107°00'00"	32	93	650	54°02'15"	109°13'09"
15	43	1525	52°59'18"	107°13'30"	33	94	650	54°02'15"	109°00'00"
16	44	1661	52°59'12"	107°27'01"	34	95	830	54°02'15"	108°46'59"
17	47	1601	52°51'16"	107°26'48"	35	97	850	54°02'15"	108°21'13"
18	48	1250	52°51'14"	107°40'05"					

#### Координаты станций отбора проб

увеличения площади ареол, затем идет коррозия панциря, более выраженная по бороздам и в районе кольцевидной диафрагмы. В конечном итоге панцирь полностью деградирует, и встречаются лишь остатки кольцевидной диафрагмы.

Коэффициент степени сохранности диатомей ( $k_{pr}$ ) оценивался в долях 1 стадии растворения от общего количества створок. Коэффициент равен нулю, если все створки, в большей или меньшей степени, подвергнуты растворению; он равен единице, если все створки относятся к 1 стадии растворения.

Из рисунка 1 видно, что сохранность створок диатомей в различных котловинах оз. Байкал и на Селенгинском мелководье неодинакова. Коэффициент степени сохранности створок минимален в Северной котловине и составляет 0,39 для *A. baicalensis* и 0,32 для *C. minuta*. За ней идут Южная ( $k_{pr} = 0,54$  и 0,46, соответственно) и Средняя ( $k_{pr} = 0,58$  и 0,44) котловины. Наибольшая сохранность панцирей наблюдается на Селенгинском мелководье ( $k_{pr} = 0,75$  и 0,69). Как видно из рисунка 1 устойчивость к растворению створок обоих видов также неодинакова; сохранность створок *A. baicalensis*, по сравнению с *C. minuta* была выше.

Прямой зависимости между глубиной водной толщи и степенью растворения

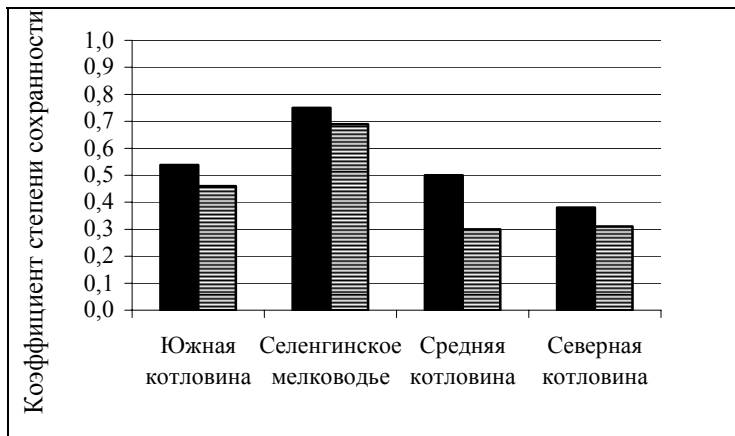


Рис. 1. Средний коэффициент степени сохранности створок диатомовых водорослей для различных котловин оз. Байкал: - *A. baicalensis*, - *C. minuta*.

диатомей (рис. 2) не обнаружено, за исключением Селенгинского мелководья. Аналогичные  $K_{пр}$  могут соответствовать станциям, расположенным на самой различной глубине. Три видимых на графике кластера (рис. 2) объясняются четкой обособленностью котловин по глубине, за исключением перекрывающихся Южной и Средней котловин.

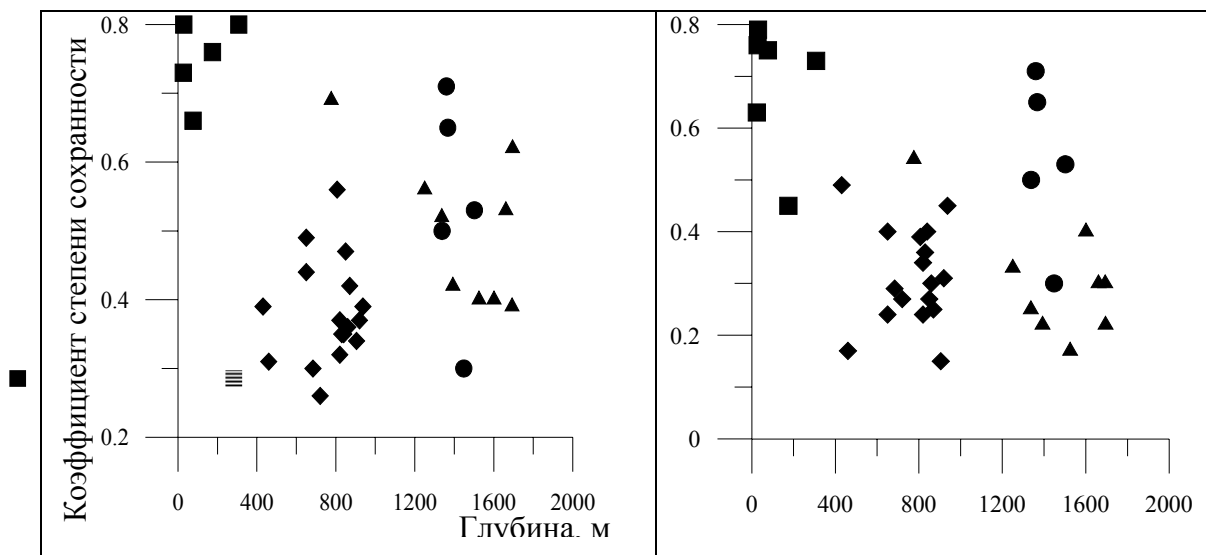


Рис. 2. Зависимость коэффициента степени сохранности створок диатомовых водорослей от глубины, А - *Aulacoseira baicalensis*, Б - *Cyclotella minuta*. ● - Южная, ◆ - Средняя, ▲ - Северная котловины, ■ - Селенгинское мелководье.

Селенгинское мелководье значительно отличается от байкальских котловин небольшими глубинами и чрезвычайно интенсивным обменом. Скорость осадконакопления здесь значительно превышает таковую для абиссальных районов оз. Байкал – 0,066-0,091 см/год (Edgington *et al.*, 1991). Это значит, что исследуемый верхний 1-см слой накапливается на Селенгинском мелководье за 11-15 лет. Одной из причин в разности скорости осадконакопления является многократное разбавление потока диатомей терригенным материалом (Выхристюк, 1979). Несмотря на то, что на Селенгинском мелководье существуют условия, при которых механическое повреждение панцирей могло бы способствовать снижению  $K_{пр}$ , но процесс седиментации происходит достаточно быстро, в результате створки обоих видов имеют наилучшую сохранность.

Абиссальные котловины оз. Байкал значительно отличаются от Селенгинского мелководья, как по глубинам, так и по скорости осадконакопления: 0,043-0,061 см/год – в Южной (средняя глубина – 843 м), 0,024-0,035 см/год – в Средней (854 м) и 0,026 см/год в Северной котловинах (576 м) (Колокольцева, 1968; Edgington *et al.*,

1991). Исследования вертикального обмена воды в различных котловинах выявили пониженную почти на треть интенсивность обмена на всех глубинах в Северной котловине (Шимараев и др., 2003). Южная и Средняя котловины более динамичны; отчасти это обусловлено влиянием р. Селенги (Hohmann *et al.*, 1997; Шимараев и др., 1999). И если в Северном Байкале для формирования 1 см осадка требуется 39 лет, то в Южной и Средней котловинах это занимает 16-23 и 29-41 лет, соответственно, то есть в Северном Байкале створки диатомей проводят, подвергаясь воздействию различных факторов наибольшее время.

Таким образом, выделение стадий растворения позволило оценить степень сохранности створок диатомовых водорослей и показать различие их в осадках котловин Байкала и на Селенгинском мелководье. Наиболее высокая степень сохранности отмечалась на Селенгинском мелководье, наиболее низкая – в Северной котловине. Сохранность створок диатомей от толщины водного слоя не зависит.

#### Литература

- Вотинцев К.К., Мецержакова А.И., Поповская Г.И. Круговорот органического вещества в озере Байкал. Новосибирск: Наука, 1975. 190 с.
- Выхристюк Л. А. // Литология и Полезные ископаемые, 1979. №1. с. 43-51.
- Колокольцева Е. М. Мезозойские и кайнозойские озера Сибири. М.: Наука, 1968.
- Коллектив участников проекта «Байкал-бурение». // Геология и Геофизика, 1998, Т. 39, №2, С. 139-156.
- Коллектив участников проекта «Байкал-бурение». // Геология и Геофизика, 2000, т. 41, №1, С. 3-32.
- Flower R. J. *Hydrobiologia*, vol. 269/270, 1993, P. 473-484.
- Шимараев М. Н., Троицкая Е. С., Домышева В. М. // География и Природные ресурсы, 2003, №3. С. 68-73.
- Шимараев М.Н., Домышева В.М., Верболов В.И., Гранин Н.Г., Жданов А.А., Гнатовский Р.Ю., Цехановский В. В., Горбунова Л.А., Семовский С. В., Коровякова И.В. //Геология и Геофизика, 1999. Т. 40. №10. С. 1502-1505.
- Bidle K. D., Azam F. //Nature. 1999. V. 397. P. 508-512.
- Edgington D.N., Van Klump J., Robbins J.A., Kusner Y.S., Pampura V.D., Sandimirov I.V. //Nature, 1991, V. 350. P. 601-604.
- Edgington D.N., Van Klump J., Robbins J.A., Kusner Y.S., Pampura V.D., Sandimirov I.V. //Nature, 1991, V. 350, P. 601-604.
- Grachev M. A., Vorobyova S. S., Likhoshway Ye. V., Goldberg E. L., Ziborova G. A., Levina O. V., Khlystov O. M. // Quatern, Sci. Rev., 1998, V. 17. P. 1101-1106.
- Hohmann R., Kipfer R., Peeters F., Piepke G., Imboden D. M. Shimaraev M. N. // *Limnol. Oceanogr.* 1997. V. 42(5).P. 840-855.
- Hohmann R., Kipfer R., Peeters F., Piepke G., Imboden D. M. Shimaraev M. N. // *Limnol. Oceanogr.* 1997. V. 42(5). P. 840-855.
- Hutchinson D. R., Golmshtok A. S., Zonenshain L. P., Moore T. C., Scholz C. A. // *Geology*, 1992, V. 20, P. 589-592.
- Levina O. V., Khlystov O. M. // *Quatern, Sci. Rev.* 1998, V. 17 P. 1101-1106.

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ БАКТЕРИОПЛАНКТОНА МЕТОДОМ  
ГИБРИДИЗАЦИИ *IN SITU* (FISH) В РАЙОНЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО  
ЗАЛЕГАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ ОЗ. БАЙКАЛ (март 2003 г.)**

**С.Ю. Максименко, Т.И. Земская**

*Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, Иркутск*

Методом флуоресцентной гибридизации *in situ* (FISH) было проведено исследование структуры бактериального сообщества в местах приповерхностного залегания газовых гидратов на Южном Байкале (ст. Маленький) в марте 2003 года. Было использовано семь групп-специфических рибосомальных зондов, позволяющих выделить представителей *Archaea*, *Bacteria*,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -подклассов *Proteobacteria*, группу планктомицетов и группу цитофагов. Также был использован неспецифический олигонуклеотидный зонд NON338, который не имеет комплиментарности ни с одним участком гена 16S rRNA.

Пробы воды отбирали из поверхностного слоя и с глубин 5, 10, 20, 30 и 40 метров. Одновременно измерялись температура и pH воды, их значения составили соответственно 0,3 °C -1,5 °C и 8,34 - 7,53.

Гибридизацию проводили по рекомендованной методике для анализа природных бактериальных популяций (Amann et al., 1995). Параллельно на фильтрах была просчитана общая численность бактерий (ОЧБ), выявляемая окрашиванием флуоресцентным красителем ДАФИ (4,6-диамидино-2-фенилиндол), которая составляла от  $3,0 \times 10^6$  до  $7,5 \times 10^6$  кл/мл. Эубактериальным зондом (EUB338) выявлялось не более 60 % от ОЧБ, оставшаяся часть (40 %) не детектировалась этим зондом.

Среди микроорганизмов, которые связываются с EUB338 зондом, и не связывается с остальными, используемыми в данной работе зондами, является так называемая группа «другие». С увеличением глубины возрастает процент группы «другие» от ОЧБ. Из литературных данных известно, что это характерно для пресноводных экосистем (Gloeckner и др., 1999). Однако, чаще всего доля клеток, не выявляемых этими зондами, не так велика.

В поверхностном слое воды и на глубинах 5 и 10 метров преобладающими группами бактерий, согласно FISH, являются  $\gamma$ -протеобактерии и «другие», остальные представлены слабо, а группа цитофагов вообще не детектируется в поверхностном слое воды. С глубиной изменяется структура микробного сообщества, доминирующей группой на глубинах 20 и 30 метров являются  $\alpha$ - протеобактерии и возрастает процент «других» по сравнению с поверхностными пробами. Характеризуя глубину 40 м можно сказать, что происходит изменение структуры бактериопланктона в сторону увеличения доли  $\gamma$ -протеобактерий и ещё большего увеличения доли группы «другие».

Группа планктомицетов представлена очень незначительно, от 0,08 до 0,7 %, а в пробе воды с глубины 20 м, например, не выявлена совсем. Бактерии, детектируемые зондом ARCH915 (специфичного для большинства *Archaea*), составляют наименьшую долю от ОЧБ – от 0,12 до 0,42 %, с максимумом в поверхностном слое.

Можно отметить также высокое связывание зонда NON338 с клетками с увеличением глубины до 40 м (25 %), возможно обусловленное наличием большого числа клеток, обладающих автофлуоресценцией. В период исследования наблюдалось массовое развитие динофитовых водорослей *Gymnodinium*, которые после цветения опускаются на нижние границы трофогенного слоя и могут давать интенсивный сигнал автофлуоресценции.

Все расчеты были скорректированы с учетом гибридизации зонда NON338, который выявляет сигнал неспецифической гибридизации.

Как показывают результаты, для более полной характеристики водного сообщества необходимо использовать специально подобранные олигонуклеотидные зонды, позволяющие учитывать некультивируемые и эндемичные байкальские микроорганизмы.

Полученные данные свидетельствуют о формировании различных сукцессий микроорганизмов на разных глубинах водной толщи и смене таксономического состава бактериопланктона.

*Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН 13.8, проект «Исследование микробных сообществ барьерных зон, обеспечивающих формирование чистых вод Байкала...» и НШ 2195.003.4.*

#### *Литература*

- М.И.Кузьмин, Г.В.Калмычков, А.Д.Дучков, В.Ф. Гелетий, А.Я.Гольмиток, Е.Б.Карабанов, Б.Н.Хахаев, Л.А.Певзнер, Н.Июшида, Н.М.Бажин, Ю.А.Дядин, Э.Г.Ларионов, А.Ю.Манаков, М.М.Мандельбаум, И.Ф.Ващенко. // Геология рудных месторождений. 2000. Т.42. № 1. С. 25-37.*
- Amann R.I., Ludwig W., Schleifer K.H. // Microbiol.Rev. 1995. V. 59. № 1. P. 143-169.*
- Bouvier T., Giorgio P. // FEMS Microbiol.Ecol. 2003. V. 44. P. 3-15.*
- Gloeckner, F.O., Fuchs, B.M. and Amann, R. // Appl. Environ. Microbiol. 1999. V. 65. P. 3721-3726.*
- Pernthaler, J., Gloeckner, F.O., Unterholzner, S., Alfreider, A., Psenner, R. and Amann, R. // Appl. Environ. Microbiol. 1998. V. 64. P. 4299-4306.*

## **РОЛЬ ПРОБООТБОРА ПРИ АНАЛИЗЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ ОЗ. БАЙКАЛ**

**Е.В. Сайбаталова**

*Институт лимнологии СО РАН, Иркутск*

Любые химические исследования начинаются с определения естественного фона, характерного для окружающей среды в данном регионе (Кузьмин, 1999). Исследование экосистемы водоема включает определение различных химических веществ в воде, взвеси, биологических объектах, донных отложениях этого водоема. (Ветров и др., 1997). Качество результатов химического анализа объектов окружающей среды зависит от правильности выполнения всего аналитического комплекса работ, но если отбор проб произведен неправильно, дальнейшая их обработка и анализ теряют смысл (Унифицированные методы..., 1978). Согласно расчету, если принять суммарную погрешность анализа за 100 %, то 10 % её приходится на собственно определение, 30 % – на пробоподготовку и 60 % – на пробоотбор (Кузьмин, 1999). Существует два вида проблем в пробоотборе: первая – это когда и где отбирать, вторая – как доставить пробы с минимальными химическими изменениями к месту анализа (Golterman et al., 1978).

Отбор, хранение и транспортирование проб воды должны проводиться в соответствии с ГОСТ 4979-49. Вода хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения. Методы химического анализа. Отбор, хранение и транспортирование проб (Строкач и др., 1980). Основной задачей пробоотбора в аналитическом контроле является обеспечение полной и достоверной информации о химическом составе исходного объекта отбором минимального количества пробы, это возможно в случае представительного пробоотбора, когда состав отобранной пробы полностью идентичен составу объекта, из которого она отбирается. На Европейском совещании по программе мониторинга (Гамбург, 1993) была отмечена недостаточная изученность проблемы представительного пробоотбора (Москвин и др., 2003).

Выбор пунктов отбора, время выемки, частота и техника отбора определяются в зависимости от характера и цели исследования. Объем отбираемой пробы воды, необходимый для анализа, зависит от числа определяемых компонентов и обычно колеблется от 1 до 2 л. В случае, если анализируются компоненты, содержащиеся в воде в малых количествах, объем должен быть значительно увеличен (до 20-25 л) (Унифицированные методы..., 1978). Существуют многочисленные ручные периодические, пассивные, автоматические непрерывные и автоматические периодические методы пробоотбора. Разовый периодический ручной способ отбора проб применяют редко и в основном для вод с не изменяющимся длительное время составом, как глубинные воды оз. Байкал. Среди разработок последних лет необходимо отметить так называемые системы пассивного пробоотбора, основанные на использовании полупроницаемых мембран. Описан также пробоотборник-концентратор, работающий на принципе осмотического концентрирования, который может работать в течение длительного времени без участия персонала. Использование подобных автоматизированных систем пробоотбора при контроле качества воды акваторий с помощью автоматизированных судовых экоаналитических комплексов позволяет с большей достоверностью судить об их состоянии за счет усреднения отбираемой пробы в пространстве по маршруту движения судна (Москвин и др., 2003).

Вода Байкала относится к числу мало минерализованных, поэтому к применяемым способам отбора, хранения и транспортирования проб должны предъявляться особые требования. Вода отбирается в летнее время с судна, в зимнее – со льда водоема. Необходимо следить за чистотой воды вокруг судна во время производства работ, не допускать слива корабельных вод. Поскольку любое большое судно является источником загрязнения вод нефтепродуктами, детергентами и различными органическими веществами, отбор проб поверхностных вод производится либо с резиновой лодки на расстоянии несколько десятков метров от носа стоящего против ветра судна, либо сосуд, в который отбирается вода, выносится с носа судна вперед на деревянном шесте. Зимой эти операции исключаются, и следует ожидать более правильных результатов. Образцы проб воды даже с поверхности отбираются ниже поверхностной пленки. Пробы воды с больших глубин оз. Байкал обычно отбирают батометрами различных конструкций вместимостью от 1 до 50 л, изготовленные из нержавеющей стали, титана, тефлона, органического стекла. Предпочтительнее пластиковые, а не металлические батометры. Ко всем типам батометров, предназначенных для подъема проб и последующего химического анализа воды, предъявляются следующие требования: внутренняя поверхность батометра не должна влиять на химический состав пробы; в закрытом виде при подъеме батометр не должен фильтровать воду (Справочник гидрохимика..., 1991). Отобранные пробы воды переносят в изготовленные из аттестованного пластика (нальген) и промытые кислотами (концентрированной соляной или азотной) бутылки (Грачев, 2002). Предварительно емкости для хранения проб выдерживают заполненными водой в течение 1-2 суток для насыщения сорбции. Перед наполнением емкости “буферную” воду выливают, и емкость два раза ополаскивают озерной водой (Кузнецова и др., 1995).

Необходимо соблюдать ряд условий для сведения к минимуму изменений во время хранения пробы с момента отбора до начала выполнения анализа. Пробы воды при хранении могут изменяться в результате: химических, физических или биологических процессов, протекающих в пробе. Сразу же после отбора природная вода должна подвергаться фильтрации, так как многие тяжелые металлы и редкие элементы присутствуют во взвесах в значительных количествах, а содержание самой взвеси варьирует в весьма широких пределах на различных участках акватории и может существенно различаться в различные сезоны и даже в разные дни (Кузнецова



и др., 1995). Для удаления взвеси пробы на борту судна профильтровываются в пор- тативной беспылевой камере (ламинарном боксе) через промытые кислотой ядерные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм (Грачев, 2002; Ветров и др., 1997). Для сохране- ния определяемых компонентов в том состоянии, которое имело место в момент от- бора, пробы консервируют. Один из способов консервации для снижения величины потерь при хранении водных проб – подкисление до pH 1-2, но использовать следует дважды перегнанные кислоты, причем для микроэлементов наиболее предпочти- тельна азотная кислота. Однако применение консервантов не предохраняет полно- стью многие определяемые вещества от изменения и пробы должны быть проанали- зированы не позднее 3 суток после отбора (Унифицированные методы..., 1978). Аналитическая фирма “Роса” рекомендует: если анализ выполняется в течение су- ток, то пробы воды практически на все металлы, за исключением Cr(6+), Fe(2+) и ртути, вообще можно не консервировать при отборе. Для сохранения пробы лучше отказаться от консервации ее кислотой на месте отбора, так как использование аг- рессивных веществ в полевых условиях может представлять опасность для пробоот- борщика. Пробы консервируются непосредственно в лаборатории (10 мл концентри- рованной азотной кислоты на 1 л пробы) – для большинства металлов это обеспечи- вает консервацию на срок до 1 месяца (Куцева и др., 2003). При доставке в лабора- торию должны приниматься меры, чтобы пробы воды не нагревались или не замер- зали (Строкач и др., 1980). Идеальными условиями транспортировки и хранения считаются температура +4 °С и темнота.

Разброс результатов определений может быть обусловлен как методическими ошибками, так и естественными (природными) вариациями концентраций в анали- зируемых пробах. С помощью автоматических систем пробоотбора, позволяющих получить пробы, усредненные по составу за относительно короткие промежутки времени, можно существенно повысить представительность анализа. Основной ис- точник аналитических ошибок – вероятное загрязнение проб и препаратов при ис- пользовании обычной полиэтиленовой и стеклянной посуды, недостаточно чистые химические реактивы и загрязненный воздух, поэтому необходимо снизить или ис- ключить загрязнение определяемыми элементами в процессе отбора, хранения про- бы и работы с ней или их потери при хранении и концентрировании (Ветров и др., 1997; Москвин и др., 2003).

#### *Литература*

- Ветров В.А., Кузнецова А.И.* Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. Новоси- бирск: Изд-во СО РАН, НИЦ РОИГМ. 1997. 234 с.
- Грачев М.А.* О современном состоянии экологической системы озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 156 с.
- Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л.* // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 10. С. 1090-1095.
- Кузьмин Н.М.* // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 9. С. 902-908.
- Куцева Н.К., Пирогова С.В. (“РОСА”).* // Аналитический вестник. 2003. №4 (4). С. 4.
- Москвин А.Л., Мозжухин А.В., Лифанов А.И.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 6. С. 3-6.
- Справочник гидрохимика: рыбное хозяйство / Агатова А.И., Налетова И.А., Зубаревич В.Л. и др.; под ред. В.В. Сапожникова. М.: Агропромиздат, 1991. 224 с.
- Строкач П.П., Кульский Л.А.* Практикум по технологии очистки природных вод: (Учеб. пособие). Мн.: Высш. Школа. 1980. 320 с.
- Унифицированные методы анализа вод СССР. Л.: Гидрометеиздат, 1978. Вып. 1. 145 с.
- Golterman H.L., Clymo R.S., Ohnstad M.A.M.* Methods for physical and chemical analysis of fresh water. 2nd ed. (International Biological programme. Handbooks. '8). Great Britain: Blackwell Scientific Publications. 1978. P 214.

## АСПЕКТЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО НАКОПЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ «ПОЧВА-РАСТЕНИЕ» В УСЛОВИЯХ ПРОМЫШЛЕННОГО ГОРОДА

О.В. Шергина, О.В. Игнатьева

*Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, Иркутск*

Интенсивное воздействие аэропромвыбросов промышленных предприятий и автотранспорта на экосистему города вызывает значительные изменения в таких важных ее компонентах, как почва и растения. В этом аспекте повышение эффективности использования древесных насаждений и восстановление плодородия почв может послужить одним из важных путей улучшения экологической ситуации в городах. Адекватная оценка антропогенной нарушенности и степени загрязнения урбоэкосистемы возможна на основе изучения почвенного покрова с параллельным исследованием древесной растительности. Такие исследования позволяют также выявить биогеохимические связи в системе «почва-растение», рассмотреть процессы миграции и аккумуляции элементов в пределах городской территории. Это необходимо и для прогнозирования возможных изменений урбоэкосистемы при усилении техногенного воздействия.

Исследования проводились на территории города Иркутска – крупного индустриального центра Восточной Сибири. Общая площадь города составляет 306 км<sup>2</sup>. Местность имеет сложный, сильно расчлененный рельеф. Физико-географическое положение города, обуславливает скопление выбросов от промышленных предприятий и автотранспорта в его котловинной части. Климатические условия не способствуют достаточному рассеиванию примесей из атмосферы. Часто повторяющиеся штили, слабые ветра, туманы и повышенная влажность воздуха являются причиной застаивания загрязненных воздушных масс и образования смога над городом.

Город находится в зоне подтаежных сосновых лесов. Древесная растительность в городе представлена в основном сосной обыкновенной, лиственницей, елью, тополем, березой, кленом, также распространены яблоня, черемуха, боярышник, шиповник, таволга средняя, среди травянистых растений преобладают осоки, горошки, герани, тысячелистник. Почвенный покров прилегающих к городу территорий представлен преимущественно серыми лесными и дерново-подзолистыми супесчаными и суглинистыми почвами (Колесниченко и др., 1988).

При проведении комплексного экологического обследования городской территории было заложено 16 пробных площадей (ПП) в парковых и лесопарковых зонах г. Иркутска, которые характеризуются разной степенью атмосферного загрязнения (Батуев, 1998). Лесопарки и парки были выбраны как единственные места в городе, где вследствие наименьшего антропогенного преобразования почвенного покрова и растительности сохраняется естественное биоразнообразие растений и зональные почвы, не утратившие в целом свое строение и основные геохимические процессы. Насаждения парков и лесопарков города лучше адаптируются к загрязнению, что выделяет их среди других видов городского озеленения как наиболее экологически благополучные и устойчивые системы. При исследовании этих территорий применялась комплексная оценка состояния городской среды, основанная на определении морфологических, физико-химических и биологических свойств почвенного покрова, а также морфофизиологических и токсикологических показателей древесных насаждений, в частности, сосны обыкновенной и тополя.

Обследование почв проводилось как методом почвенных разрезов глубиной до 1,5 м, так и посредством отбора усредненных почвенных проб квадратно-

конвертным методом из слоя 0-20 см. При типовом названии почв учитывались общепринятые отечественные классификации, а также классификация городских почв (Строганова, 1992).

Для оценки воздействия атмосферных поллютантов и выявления характера ответных реакций древесных насаждений и почв применялся комплекс индикационных показателей. Для древесных насаждений он включал более двадцати корреляционно связанных параметров, в том числе: уровень дефолиации крон, процент дехромации листьев (хвои), длина побегов, содержание в листьях (хвое) фосфора, азота, калия, натрия, серы, фтора, кремния, алюминия, тяжелых металлов (марганца, железа, свинца, кадмия, меди, цинка). Оценка состояния почв проводилась по следующим параметрам: плотность, естественная влажность, порозность, показатель актуальной кислотности (рН), гидролитическая кислотность, содержание гумуса, азота, обменных форм кальция и магния, подвижных форм калия и натрия, алюминия, тяжелых металлов (марганца, железа, свинца, меди, цинка), также определялась эмиссия CO<sub>2</sub>. Полученные данные сравнивались с фоновыми значениями. Фоновая ПП была заложена в 65 км от г. Иркутска в нижнем течении р. Голоустной в окрестностях пос. Нижний Кочергат.

Полученные результаты показали, что древесные насаждения и почвы парковых и лесопарковых зон города в той или иной степени подвержены влиянию урбанизации. На всех ПП у сосны обыкновенной в 2-3,5 раза снижены морфометрические параметры – длина и масса хвоинки, число хвоинок на побеге, масса всей хвои на побеге. Возраст сохраняющейся на побегах хвои не превышает одного-трех лет. Отмечается сильная дефолиация крон деревьев, амплитуда ее колебаний составляет у хвойных – 25-75 %, у лиственных – 20-60 %. В соответствии с этим, фотосинтетическая активность у деревьев снижена в среднем на 30 %, фитонцидная функция уменьшена на 15-20 %. Результаты элементного анализа показали, что в ассимиляционных органах древесных растений на всех ПП увеличены концентрации таких элементов, как сера, фтор, свинец, кадмий, железо, медь, кремний, алюминий, ртуть. Так, в хвое сосны содержание свинца увеличено в 8-12 раз, меди в 3-6 раз, цинка и железа в 2-4 раза, серы и фтора в 2-3 раза, кремния в 4-5 раз, алюминия в 1,5-2 раза по сравнению с фоновыми значениями. Наряду с накоплением элементов-загрязнителей, в ассимиляционных органах древесных растений снижаются концентрации марганца, общего и кислоторастворимого фосфора.

При обследовании почвенного покрова были выделены почвы различного таксономического порядка, которые по классификации городских почв характеризуются как естественно ненарушенные и естественно нарушенные. По характерным показателям строения профиля почвы обследованных ПП представлены следующими типами: дерновая лесная, дерново-подзолистая, серая лесная, луговая. По морфологическим описаниям почвенных разрезов было отмечено, что городские почвы отличаются по многим качественным показателям от своих природных аналогов. Так, например, наличие в почвенном профиле маломощной (менее 2 см), плохо разложившейся подстилки, свидетельствует о низкой скорости процессов минерализации растительных остатков. При изучении физических свойств почв города было установлено, что величина общей плотности верхних горизонтов ненамного превышает значения, характерные для почв естественного строения. Кроме этого, повышенные значения плотности твердой фазы верхних почвенных горизонтов Ad, по-видимому, могут свидетельствовать об осаждении твердых мелкодисперсных частиц техногенного происхождения на поверхности почвы. Оценивая реакцию среды верхних горизонтов почв города Иркутска, можно отметить, что почти для всех почв характерна слабокислая, близкая к нейтральной, реакция среды. Тенденция к подщелачиванию

верхних органогенных горизонтов наблюдается только на некоторых ПП, расположенных в центральной части города. Изменение актуальной реакции почвенного раствора в сторону подщелачивания свидетельствует об уменьшении гидролитической кислотности. При определении органического вещества почв было выявлено некоторое повышение содержания окисленного углерода, которое свидетельствует об увеличении в верхних почвенных горизонтах кислых продуктов техногенных выбросов. Полученные высокие соотношения углерода к азоту дают основания отнести городские почвы к категориям почв с низким и очень низким обогащением гумуса азотом. При изучении эмиссии CO<sub>2</sub> отмечено повышение этого показателя в верхнем горизонте Ad почв парковых зон города. Кроме этого, для городских почв не обнаруживается связи между эмиссией CO<sub>2</sub>, общим углеродом и порозностью, что не согласуется с данными для естественных почв и может свидетельствовать о необратимых потерях углерода в экосистеме города. На многих ПП города обнаружено относительное уменьшение содержания обменных форм кальция и магния, снижение содержания подвижного калия и повышение подвижного натрия. О влиянии техногенных выбросов свидетельствует увеличение концентраций тяжелых металлов в верхних органогенных горизонтах почв. Например, концентрация меди, по сравнению с фоновыми значениями, увеличивается в среднем в 2 раза, цинка в 3-8 раз, свинца в 2-4 раза.

В дальнейшей работе предусматривается построение карт-схем, отображающих состояние и загрязнение древесных насаждений и почв парковых и лесопарковых зон г. Иркутска, а также разработка практических рекомендаций по оптимизации городских посадок.

#### *Литература*

- Батуев А.Р., Белов А.В., Воробьев В.В.* Региональный экологический атлас. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 1998. 321с.  
Почвенная карта Иркутской области. М 1:1500 000 / Под ред. В.Т. Колесниченко, К.А. Уфимцевой. М.: ГУГК. 1988.  
*Строганова М.Н., Агаркова М.Г.* // Почвоведение. 1992. № 7. С. 16-23.

## **РАДОНОВАЯ И ТЕПЛОВАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗЛОМОВ БРЗ (ТУНКИНСКАЯ, БАРГУЗИНСКАЯ ВПАДИНЫ), ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ**

**А.А. Ясеновский**  
*ИрГТУ, Иркутск*

Тектонически активные области являются проводниками по которым глубинный теплопоток достигает поверхности Земли. В работе (Лысак, 1976) на примере БРЗ установлено, что природные термопроявления и повышенные величины тепловых потоков типичны для разломов. Разломы проявляются в геотермическом поле в виде полосовых аномалий. Также была показана значимая роль конвективного переноса тепла в разломах. В работе (Вилор, 2002) тепловой поток изучался при помощи сканерной съёмки земной поверхности со спутников серии NOAA (США), где впервые было обращено внимание на распределение интенсивности ИК-излучения и его пространственная связь со структурами БРЗ.

Цель данной работы заключалась в изучении активных разломов БРЗ в различных физических полях и их экологическое влияние. При этом решались следующие задачи:

1. Установление контуров ИК-излучения и их точная географическая привязка.
2. Измерение радоноактивности зон БРЗ в областях ИК аномалий.
3. Связь ИК-излучения с другими физическими параметрами (вегетационный индекс, радоноактивность, рельеф).

Для изучения ИК потока с поверхности земли применялась сканерная съёмка со спутников серии NOAA. Основной поток информации, поступающей с этих спутников, составляют данные прибора AVHRR. Прибор AVHRR измеряет собственное и отраженное землей излучение в пяти спектральных каналах. Данные с NOAA обрабатывались при помощи специализированного пакета графической обработки XV\_HRPT. Выбирался регион исследования, дата и время приёма, канал, осуществлялась привязка снимков по географическим координатам, по значениям яркости (интенсивности излучения) рассчитывалась яркостная температура поверхности, индекс вегетации. Для уточнения пространственного распределения ИК аномалий было проведено их сопоставление с рельефом. Тепловая карта накладывалась на трёхмерную карту рельефа. В результате, по данным прибора AVHRR было установлено распределение теплового потока в зонах БРЗ (Тункинская впадина, Баргузинская впадина) в 4 канале (максимум потока энергии от земли) за период 1998 по 2001 года. На этих двух объектах БРЗ выбирался профиль для построения графиков температур, рельефа и индекса вегетации. Одним из способов оценки состояния растительных покровов является оценка вегетационного индекса, который вычисляется по следующей формуле:

$$VI = (A2 - A1) / (A2 + A1) ,$$

где  $A1$ ,  $A2$  – альbedo, измеренные в первом и втором каналах AVHRR соответственно. Качественно вегетационный индекс отражает тот факт, что растительность хорошо поглощает излучение в видимом диапазоне и хуже в ближнем инфракрасном диапазоне спектра. В результате мы получили данные по изменению по профилю таких физических величин как температура, индекс вегетации и абсолютные отметки рельефа.

На выявленных ИК аномалиях (Тункинская и Баргузинская впадины) был поставлен эксперимент по измерению радона и торона с целью уточнения положения разломов и установления их конвекционной способности. Профиль устанавливался поперёк долин (рис. 1).

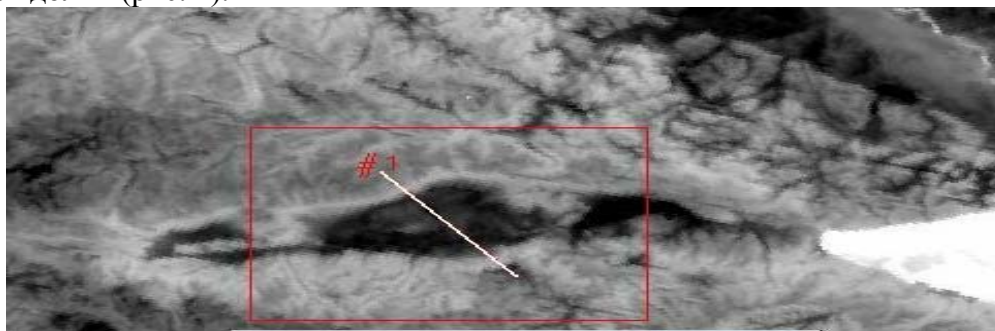


Рис. 1. Тепловой снимок Тункинской долины.

Методика измерений концентраций газа радона Rn-222 и торона Rn-220 с помощью радиометра альфа-активных газов РГА-01. Наблюдения концентраций радона проведённых РГА-01 осуществлялись в соответствии методикой к этому прибору.

Для определения собственного теплового потока от поверхности земли в изучаемых районах были выбраны ночные осенние снимки. В результате их обработки были рассчитаны усреднённые яркостные температуры по Тункинской и Баргузинской впадинам.

Тункинская впадина. Наибольший контраст в светимости и индексе вегетации между краями и дном рифтогенезных впадин обнаруживается в осенних ночных снимках. Для определения поведения температур, вегетационного индекса (NDVI), рельефа был выбран профиль с началом в точке с координатами  $51^{\circ} 56' 30''$  с.ш.  $102^{\circ} 8' 19''$  в.д.- северный борт впадины и концом в точке с координатами  $51^{\circ} 34' 25''$  с.ш.  $102^{\circ} 37' 38''$  в.д.- южный борт впадины. По рассчитанным яркостным температурам видно, что максимальные их значения приходятся на склоны Саянских гольцов- на 8-10 К выше чем в самой долине. Ширина этой аномалии 8-10 км. Противоположный борт долины также имеет максимум, протяжённостью 6-8 км и меньший по интенсивности на 2-3 К по отношению к южному (рис. 2). Вегетационный индекс был рассчитан как среднее арифметическое за три месяца- май, июнь, октябрь. Кривая NDVI по профилю резко возрастает в значениях с севера от Саянских хребтов. Имеет максимальные значения на склоне хребта протяжённостью 5-7 км. В самой долине кривая NDVI отражает ступенчатое увеличение биологической активности с севера на юг рис. 2 – к южному борту впадины.

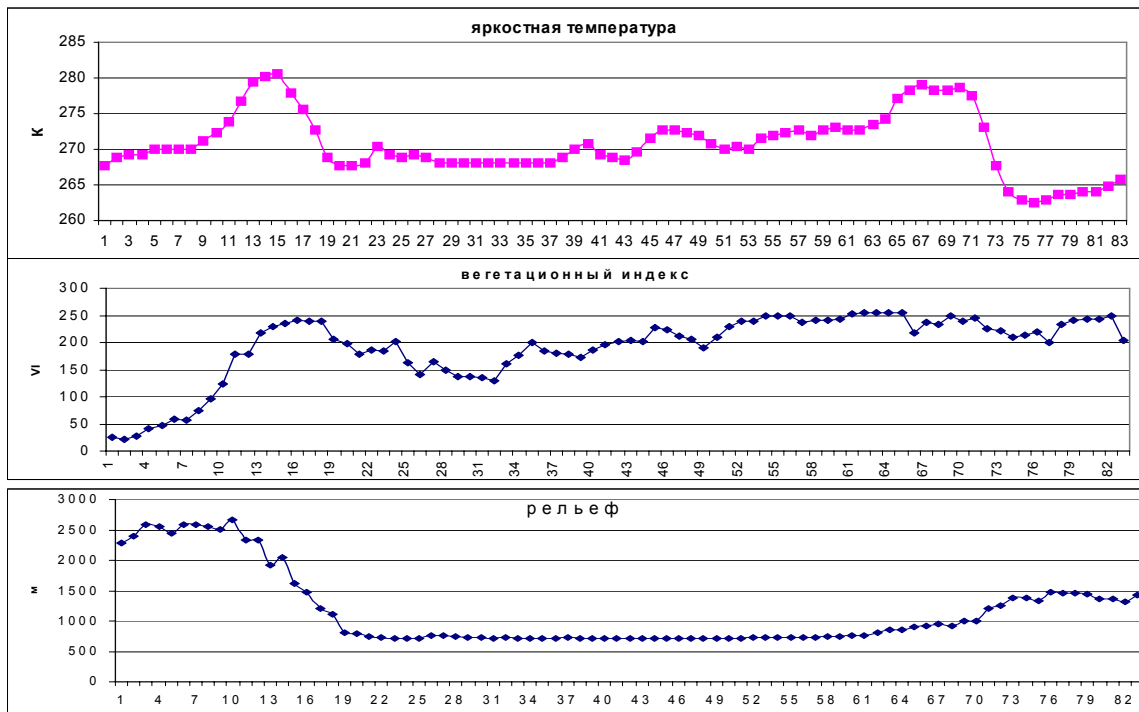


Рис. 2. Значения температур, NDVI, абсолютных отметок по профилю 1.

Похожая картина по отношению теплового и вегетационного поля наблюдается в Баргузинской впадине. Был выбран профиль с координатами с началом в точке  $54^{\circ} 14' 44''$  с.ш.  $110^{\circ} 2' 36''$  в.д. и конец профиля в точке  $53^{\circ} 47' 44''$  с.ш.  $110^{\circ} 36' 5''$  в.д. (рис. 3). Максимальные значения яркостной температуры наблюдались по краям впадины (рис.4) – на 5-8 К выше чем в самой долине. Причём СЗ борт долины имеет большую (на 4-5К) энергетическую активность, чем ЮВ. Индекс NDVI резко возрастает на склоне Баргузинского хребта. Ступенчато уменьшается при входе в самую долину. Имеет минимум в низменной части 15-18 км. и резко возрастает в пределах Икатского хребта.

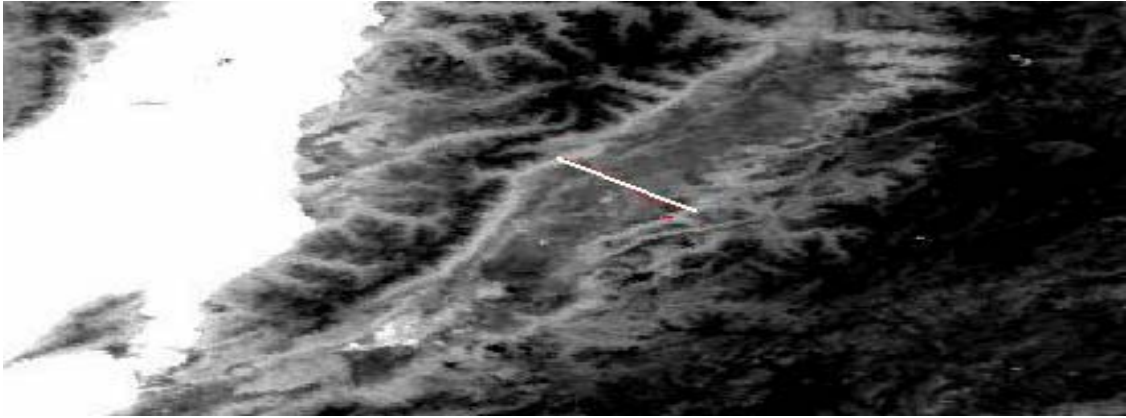


Рис. 3. Тепловой снимок Баргузинской долины.

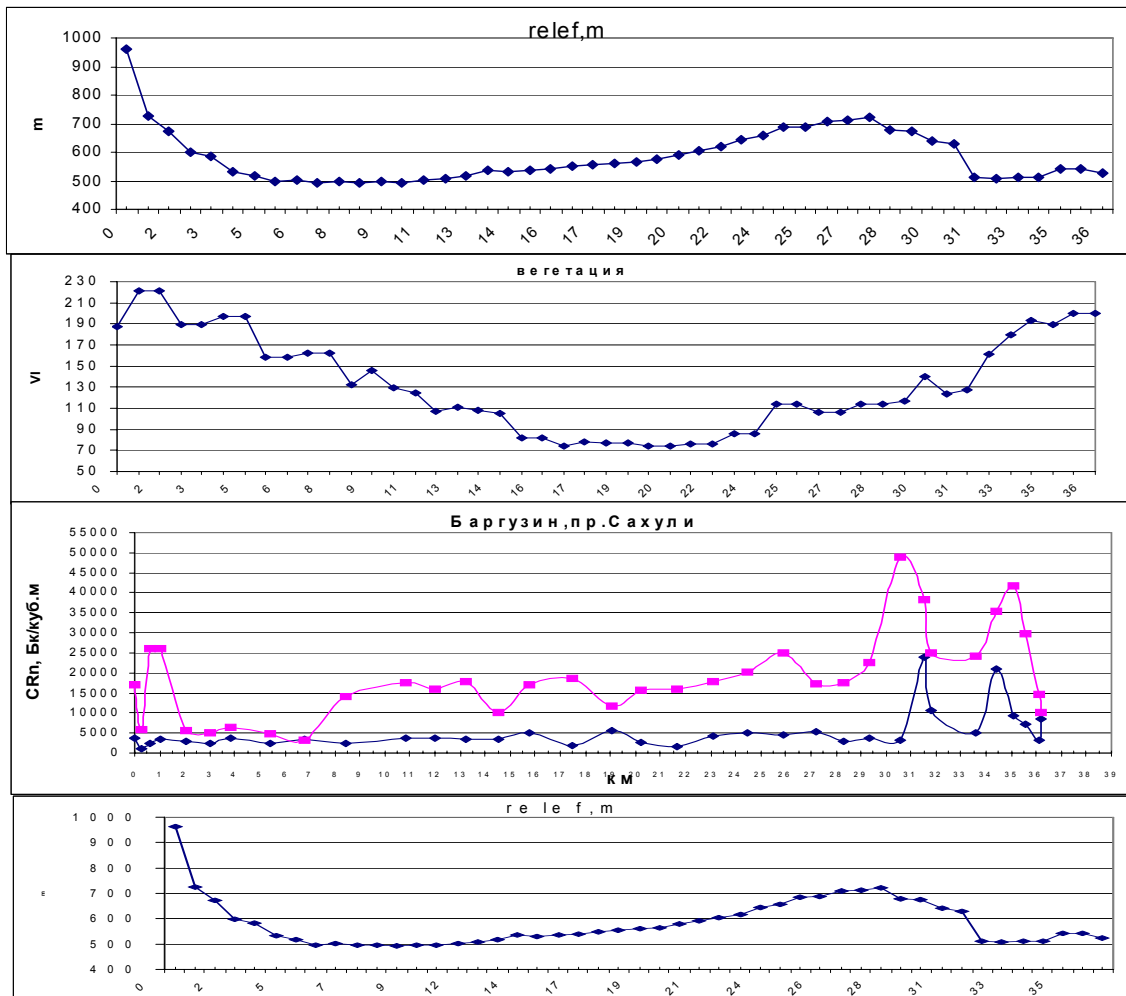


Рис. 4. Значения температур, NDVI, абсолютных отметок по профилю 2.

Поле радона и торона имеет асимметричное поведение по профилю. В поле радона и торона выделяется ЮВ борт впадины в пределах Икатского хребта. Два хорошо выраженных максимума радон до 20000 Бк/м.куб. и торон до 40000-50000 Бк/м.куб. против фоновых значений по долине радона 5000 Бк/м.куб. и торона 15000 Бк/м.куб. (рис. 4).

Рассчитанный коэффициент корреляции по профилю в Тункинской долине между индексом вегетации и яркостной температурой имеет значение 2,64, а по профилю через Баргузинскую долину он равен 0,5, что при данной выборке (количе-

ство точек наблюдения - 83) является достоверным. Корреляция в данном случае указывает только на силу взаимоотношений – она не предполагает, что существуют причинно-следственные связи. Исследуя поведения кривых яркостных температур и вегетационного индекса по отношению к рельефу можно проследить, что максимальные значения этих параметров достигаются на склонах хребтов ограничивающих рифтовые впадины. Причём эти максимумы наблюдаются при максимальном градиенте рельефа, там, где склоны наиболее круты. Минимальные значения NDVI и ИК светимости обнаруживается в низменности долин, в середине впадин, где градиент высот минимален.

На основе проведённого нами анализа результатов мы создали своего рода модель тектонического (разломного) генезиса аномалий теплового потока по краям рифтовых впадин. В этой модели объясняются возможные причинно-следственные связи в цепочки разлом - аномалии ИК.

1. Связь разлома и ИК свечением посредственная (косвенная). Назовём её морфологической. Посредством тектонических событий, движений вдоль сместителя разломов сформировался современный рельеф. Благодаря этому склоны хребтов получают большую энергию от солнца и вследствие этого нагреваются сильнее, что выражается в ИК свечении. В то же время максимум биологической активности, показателем которого является индекс вегетации, контролируется теми же пространственными структурами (склоны хребтов), поэтому нельзя исключать возможность растительности в формировании ИК свечения.

2. Непосредственная связь ИК аномалий и разломом. Её мы назвали конвективной. По разлому глубинный поток поступает на поверхность и создаёт тем самым тепловую аномалию. Основой этого суждения является то, что в пределах основных разломов Тункинской и Баргузинской впадин находятся источники горячих минеральных вод, а также повышенное значение теплового потока измеренного в скважинах (Лысак, 1976).

3. Совместный вклад формирования ИК аномалий теплотокотом от разлома и тепловой инерцией поверхности склона.

ИК аномалии, наблюдаемые в ходе космического мониторинга, в конечном счёте, контролируют пространственное положение рифтогенных впадин. Их яркостные температуры на 5-10 К выше чем на низменных, платформенных областях. Полосы свечения этих аномалий шириной порядка 5-10 км располагаются на склонах хребтов.

В ходе данной работы мы попытались установить связь краевых ИК аномалий Тункинской и Баргузинской впадин наблюдаемых со спутников серии NOAA с такими параметрами как индекс вегетации, рельеф и радоноактивность.

Максимальные значения NDVI и ИК свечения пространственно связаны со склонами хребтов, причём при максимальных градиентах рельефа. Подсчитанные коэффициенты корреляции между вегетационным индексом и яркостной температурой по профилям и пространственное совпадение этих полей в плане дают основание полагать наличие возможной причинно следственной связи между ними.

#### *Литература*

*Вилор Н.В., Минько Н.П. //Исследование Земли из космоса. 2002. № 4. С. 55-61.*

*Лысак С.В., Зорин Ю.А. Геотермическое поле Байкальской рифтовой зоны. М., Наука. 1976.*



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ

### **МЕХАНИЗМЫ ПРОЦЕССОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ РТУТИ И КАДМИЯ РАСТУЩИМИ КРИСТАЛЛАМИ ГАЛЕНИТА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

**Д.Н.Бабкин\***

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск.*

Процессы поглощения микроэлементов реальными кристаллами минералов в эндогенных условиях, в том числе при гидротермальном росте кристаллов, изучены в настоящее время крайне слабо. Роль сорбции, на которую неоднократно обращали внимание различные авторы (de Voge, 1955; Поспелов, Каушанская, 1963), остается проблемной ввиду того, что при повышенных P, T-параметрах требуются более эффективные механизмы удержания примеси, чем известный механизм поверхностной комплексации (Sverjensky, 1993). В настоящей работе предпринимается попытка разобраться в процессах поглощения рассеянных элементов растущими кристаллами минерала на примере примесей Hg и Cd в галените.

Синтез галенита выполнен в запаянных пробирках из кварцевого стекла оптического качества в 5 %-ном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при температуре 400 °C и давлении 500 бар. Шихта состояла из PbS с добавками от 0.1 до 1.0 мас.% HgS и CdS. Ампулы помещали в стандартные автоклавы из нержавеющей стали. Перепад температуры по внешней стенке автоклава составлял 10-15°C, продолжительность опытов – 8 сут. Активности серы и кислорода в опытах поддерживались буферными смесями, помещенными в золотые пробирки, которые пережимали, но не заваривали. Для получения пробы высокотемпературного флюида, т.е. надкритического водно-солевого раствора, из которого росли кристаллы PbS, использовали ловушки, изготовленные из кварцевого стекла.

Анализ поверхности синтезированных кристаллов проведен методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) на приборе LAS-3000 фирмы "Riber", оснащенном полусферическим анализатором электронов с задерживающим потенциалом и оже-электронным спектрометром типа "цилиндрическое зеркало".

Дополнительная информация о формах поглощения примесных элементов получена с помощью термического атомно-абсорбционного анализа (ТАА). Он основан на совмещении атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) и термического анализа, когда ААС сопровождается контролем температуры выхода элемента. Аналитическая установка создана на базе атомно-абсорбционного спектрометра Perkin-Elmer-503. Более подробные сведения о методиках содержатся в работе (Таусон и др., 2004).

В опытах получены кристаллы галенита, в основном, кубической формы с валовыми содержаниями Cd  $2,5 \cdot 10^{-3}$ – $1,7 \cdot 10^{-2}$  и Hg  $5,2 \cdot 10^{-3}$ – $1,7 \cdot 10^{-1}$  мас.%, далекими от насыщения PbS, который способен в этих условиях содержать в своей кристаллической структуре на 1-2 порядка больше примесей CdS и HgS. Несмотря на это, изоморфная форма примеси часто оказывается не единственной. ТАА Cd (рис.1) указывает на присутствие, кроме изоморфной, еще нескольких форм элемента, причем при

---

\*Научный руководитель д. х. н. В.Л.Таусон. Гранты РФФИ №№ 02-05-64297, 03-05-06218мас.

низких активностях  $S_2$  и  $SO_2$  (а, б) такими формами оказываются сорбционная и менее закономерно появляющаяся неавтономная фазовая форма (Таусон и др., 2004).

При более высоких летучестях серы доля сорбционной формы становится низкой (0-7 %), но наблюдается расщепление пика структурной формы, связанное с улавливанием примеси Cd дислокационными дефектами (рис. 1в). При этом коэффициент распределения Cd между галенитом и раствором увеличивается в несколько раз (Акимов, Таусон, 2003). Для ртути наблюдается максимально пять термоформ (рис. 2). Из них две имеют сорбционную природу: более низкотемпературная ( $T_{max} = 180-200$  °C) является физически адсорбированным хлоридом ртути, более высокотемпературная ( $T_{max} = 250-300$  °C) –  $Hg_2^{2+}$ , химически адсорбированной при участии поверхностных вакансий свинца, наличие которых подтверждается РФЭС (Buckley, Woods, 1984) и другими методами (Таусон и др., 1989). Сорбция осуществляется по реакции  $V_{Pb}-Pb^{4+} + 2 Hg^0 = Pb^{2+} + Hg_2^{2+}$  (на месте  $V_{Pb}$ ). Концентрация этой формы сильно возрастает при высоких активностях серы (рис. 2в). Неавтономные фазовые формы представлены, возможно, сульфатом или тиосульфатом (на что указывают данные РФЭС и ТАА) и высокотемпературной формой (~750-800 °C), предположительно являющейся собственной оксидной формой  $HgFe_2O_4$ , присутствующей также в магнетите. Источником железа был материал буферной смеси. Эта форма обнаружена в результате точного разложения термоспектров (рис. 2а, б). Она полностью

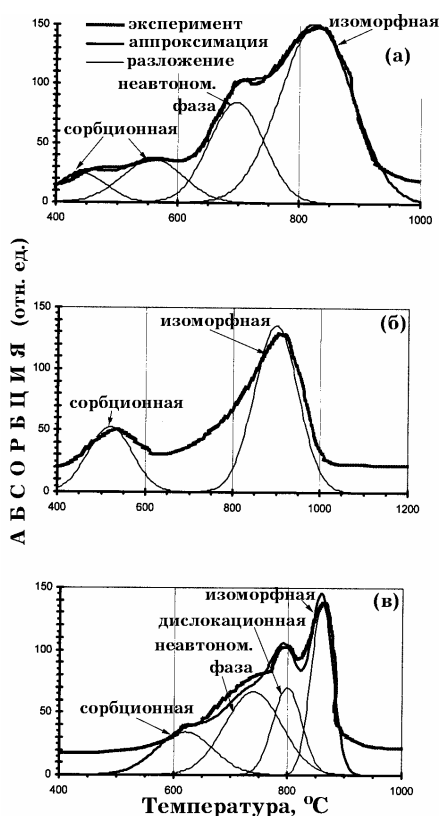


Рис. 1. Формы Cd в кристаллах галенита, полученных в гидротермальных условиях при 400 °C и 500 бар, по результатам ТАА

(а)  $\lg f_{S_2} = -7,8$ ,  $\lg f_{SO_2} = -5,1$ ,  $\lg f_{O_2} = -25,5$  бар;

(б)  $\lg f_{S_2} = -7,8$ ,  $\lg f_{SO_2} = -5,1$ ,  $\lg f_{O_2} = -25,5$  бар,

в равновесии с  $PbSO_4$ ; (в)  $\lg f_{S_2} > -7,1$  бар.

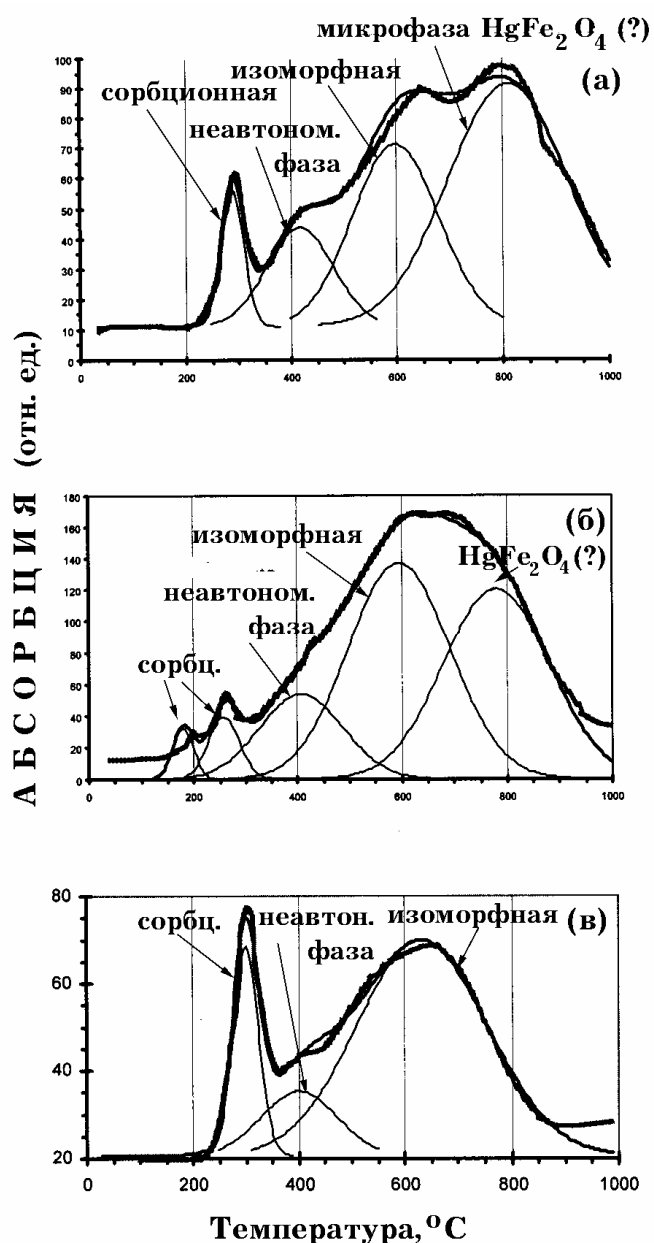


Рис. 2. Термоформы Hg в галените.  
 (а)  $\lg f_{S_2} = -7,8$ ,  $\lg f_{SO_2} = -5,1$ ,  $\lg f_{O_2} = -25,5$  бар;  
 (б)  $\lg f_{S_2} = -7,3$ ,  $\lg f_{SO_2} = -4,4$ ,  $\lg f_{O_2} = -25,0$  бар;  
 (в)  $\lg f_{S_2} = -2,4$  бар, в равновесии с S(0).

отсутствует при наиболее высокой активности серы (в равновесии с  $S^0$ ), что подтверждает ее интерпретацию. Несмотря на низкие валовые содержания, ртуть хорошо обнаруживается в поверхности галенита методами спектроскопии поверхности, в отличие от Cd, который не испытывает столь сильного поверхностного обогащения. Данные РФЭС показывают, что Hg находится в форме Hg(0) или  $Hg_2^{2+}$ , даже в равновесии с S(0), когда стоили бы ожидать HgS (и он как будто образуется на галените при комнатных параметрах из раствора  $HgCl_2$ , Nyland et al., 1990). Этот пример наглядно демонстрирует различие между процессами поглощения примесных элемен-

тов в статических условиях при невысоких температурах и давлениях и в условиях гидротермального роста кристаллов при повышенных параметрах.

**Выводы.** 1) Даже в области, далекой от насыщения фазы примесными элементами, последние могут образовывать в растущих кристаллах несколько форм, максимально – пять основных форм, по числу главных механизмов поглощения (сорбция, эндокриптия, изоморфизм, неавтономные фазы, автономные микрофазы).

2) В гидротермальных условиях роста кристаллов галенита роль сорбционного захвата, в целом, незначительна и становится важной только при активизации специфических механизмов удержания примеси, связанных с дефектами структуры поверхности (Hg при высокой летучести серы). Для Cd, напротив, сорбция играет определенную роль при низких активностях серы, при высоких она уступает свое место механизму поглощения примеси дислокационными дефектами.

#### *Литература*

- Акимов В.В., Таусон В.Л.*// Геохимия. 2003. № 11. С.1201-1210.  
*Поспелов Г.Л., Каушанская П.И.*// Коллоид. журн. 1963. Т. 25. № 2. С. 215-222.  
*Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И.*// Кристаллография. 2004. Т. 49. № 2. С. 209-217.  
*Таусон В.Л., Меньшиков В.И., Андрулайтис Л.Д.*// Геохимия. 1989. № 7. С. 936-949.  
*Buckley A.N., Woods R.*// Appl. Surf. Sci. 1984. V.17. P.401-414.  
*De Vore G.M.*// J. Geol.1955. V.63. P.159-190.  
*Hyland M.M., Jean G.E., Bancroft G.M.*// Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V.54. No.7. P.1957-1967.  
*Sverjensky D.A.*// Nature. 1993. V.364. No.6440. P. 776-780.

## **ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СО СПЕЦИФИЧЕСКИМ СОСТАВОМ, НА ПРИМЕРЕ $\text{CSLiB}_6\text{O}_{10}$**

**И.А. Богданова, Л.И. Исаенко**

*Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск*

Данные экспериментальной минералогии традиционно используются для моделирования природных явлений. Исследование синтетических минералов (фаз) способно дать важную информацию о природных системах, в частности, позволяет выявлять некоторые особенности формирования и разрушения минералов. На искусственных соединениях с заданным составом может быть разработан базовый комплекс методов комплексного определения легких элементов (Li, B) и  $\text{H}_2\text{O}$  без посредства ионного зонда.

Нелинейно-оптические кристаллы бората  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  имеют каркасную структуру с крупными каналами, что роднит эти соединения с цеолитами. Результаты изучения дефектов, газовых примесей и реального состава соединения, а также исследование механизма поглощения воды боратом цезия и лития может иметь теоретическое значение для расширения знаний о кристаллохимии каркасных соединений.

Наличие в составе  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  легких катионов (B, Li) и ряд свойств этого соединения (в частности, гигроскопичность) затрудняет процесс исследования, в частности, здесь не применим наиболее доступный и широко распространенный метод микрозондового анализа. Поэтому для изучения кристаллов  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  был использованы следующие аналитические методы: атомно-абсорбционный анализ и пламенная фотометрия, дифференциальное растворение, газовая хроматография, ИК-спектроскопия, а также микроскопическая термометрия для исследования термоэволюции расплавных включений. Вышеперечисленные методы позволяют получить

комплекс надежных данных о составе соединения, содержании летучих примесей, а также косвенно охарактеризовать состав расплавных включений.

В качестве прецизионного метода определения состава этого соединения применялся атомно-абсорбционный анализ. В таблице 1 представлены составы трех образцов, а также идеальный стехиометричный (расчетный) состав. Видно, что для всех образцов фиксируется недостаток (относительно расчетного состава) Cs, который является наиболее летучим компонентом в системе. С учетом баланса зарядов формула кристалла образца (3) в таком случае может быть записана как  $\text{LiCs}_{0.94}\text{B}_6\text{O}_{9.94}(\text{OH})_{0.06}\cdot 0.4\cdot\text{H}_2\text{O}$ . В других образцах (2, 3) наряду с дефицитом Cs наблюдается повышенное мольное содержание В.

Таблица 1

Образцы	Содержание (масс. %)				Мольное отношение
	$1/2\text{Cs}_2\text{O}\pm 1,1$	$1/2\text{Li}_2\text{O}\pm 0,1$	$\text{B}_2\text{O}_3\pm 1,6$	$\text{H}_2\text{O}\pm 3,0$	
					Li : Cs : B
$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$	38,6	4,1	57,3	0	1,00 : 1,00 : 6,00
1	37,6	4,0	57,6	0,8	0,99 : 1,00 : 6,10
2	36,1	4,0	58,3	1,6	0,95 : 1,00 : 6,20
3	35,7	3,9	56,7	3,7	0,97 : 1,00 : 6,26

Ответ на вопрос – входит ли избыточный бор в состав расплавных включений или является структурообразующим элементом можно получить с помощью метода дифференциального растворения (ДР). Принцип идентификации фаз методом ДР основан на определении состава кристалла-хозяина и примесных фаз, состоящих из тех же элементов независимо от того, находятся эти фазы в кристаллическом или аморфном состоянии. Согласно принципам ДР (Малахов, 1986; Малахов, 1989; Malakhov, 2000), при конгруэнтном растворении однофазного образца стехиограмма является прямой линией с отношением Li/B, соответствующим стехиометрическим коэффициентам растворенной твердой фазы. Присутствие в матрице примесей проявляется в виде флуктуаций на стехиограмме. По данным ДР, флуктуации содержания бора в образце (3) обусловлены включениями или примесями на границах блоков, распределенными в кристалле хаотически; тогда как в образце (2) – избыток бора входит в состав самого бората. В этом случае для кристалла (2) дополнительным компонентом можно считать оксид бора (или борную кислоту), и формулу представить как  $\text{LiCs}_{0.95}\text{B}_6\text{O}_{9.95}(\text{OH})_{0.05}\cdot 0.05\cdot\text{H}_3\text{BO}_3$ . В пределах погрешности аналитических определений, стехиометрия кристалла (1) ближе всего к расчетной, хотя в этом случае возможен небольшой дефицит цезия -  $\text{LiCs}_{0.98}\text{B}_6\text{O}_{9.98}(\text{OH})_{0.02}$ .

Для количественного определения воды в образцах был использован хроматографический метод анализа состава газов, образующихся при нагревании кристаллов до температур, близких температуре их плавления ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Осоргин, Томиленко, 1990). Анализ показал, что более 90 % потери веса кристаллов CLBO при нагревании связаны с потерей воды. Установлено, что содержание газовых примесей зависит от степени дефектности образца (табл. 2). При повторном анализе было выявлено, что образцы сорбируют одинаковое количество воды. Это факт, очевидно, объясняется явлением поверхностной гидратации и наличием каналов в структуре. Данные ДСК и газовой хроматографии показывают двухступенчатый характер выделения воды

при нагревании CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>. Максимум выделения воды (около S) приходится на 230-250 °С.

Таблица 2

№ обр.	Летучие компоненты мг/кг			
	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
I	4800	300	80	10
II	1900	80	50	3
III	540	80	20	2

Примечание: I - примерно 10 включений/мм<sup>3</sup>, II – 1-2 вкл./мм<sup>3</sup>, III – бездефектный образец.

Для соединений с цеолитоподобной структурой очень характерна поверхностная адсорбция воды. Метод ИК-спектроскопии позволяет определять ее относительное количество и положение в структуре молекул H<sub>2</sub>O. Образец 1 характеризуется составом, наиболее близким к стехиометричному, и содержит наименьшее количество воды. В составе образца 3 количество воды составляет 0,4 ф.е. Образец 4 был выдержан в водных парах в течение нескольких суток, поэтому содержание воды в нем максимальное. Наиболее важную информацию об ориентации молекул воды в CLBO дают поляризованные ИК спектры.

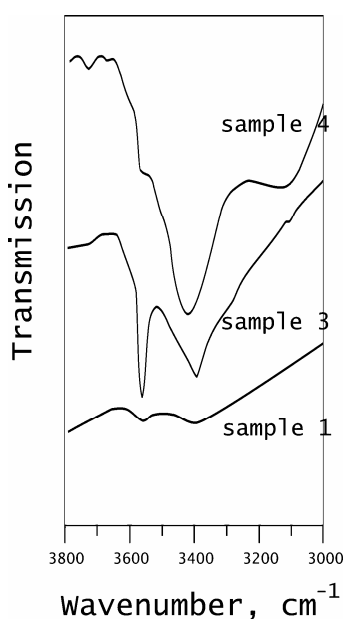


Рис. 1. ИК-спектры образцов в характерной области пропускания воды.

Эволюция расплавных включений при нагревании была исследована методом микроскопической термометрии. Было установлено, что нагрев кристаллов  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  до  $230^\circ\text{C}$  не вызывает необратимых изменений в веществе включений, и после охлаждения до комнатных температур система возвращается в исходное состояние. Нагревание до  $250^\circ\text{C}$  вызывает необратимые изменения – начинается химическое взаимодействие на границе кристалл-включение. При дальнейшем нагревании процесс разрушения кристалла-хозяина усиливается.

#### **Заключение.**

1. Для прецизионного определения состава соединений, содержащих легкие катионы, в частности Li и B, наиболее эффективен метод атомно-адсорбционного анализа и пламенной фотометрии, который можно рекомендовать для работы с природными Li-силикатами и боратами.

2. Метод дифференциального растворения может быть использован для отдельного определения реального состава минерала-хозяина и фаз-включений, состоящих из тех же элементов, независимо от их агрегатного состояния.

3. Метод ИК-спектроскопии, в частности, анализ поляризованных спектров ориентированных пластин, позволяет определить относительное количество  $\text{H}_2\text{O}$  и ориентировку ее молекул в структуре даже при низких содержаниях.

4. Метод микроскопической термометрии является важным инструментом для исследования термоэволюции расплавных включений при нагревании. Учитывая сложность установления состава этих включений, данные, полученные этим методом, являются базой для обоснованных предположения об их составе. Кроме того, с помощью данного метода показана важная роль расплавных включений при разрушении кристаллов в процессе нагревания.

**Вывод.** Предложенный комплекс аналитических методов позволяет получить обширную информацию о кристаллах с каркасной структурой и специфическим составом и может быть с успехом использован для исследования природных минералов, в состав которых входят легкие катионы и вода.

#### *Литература*

*Малахов В.В.* // Доклады Академии наук СССР 290 (1986) 1152.

*Малахов В.В.* // Журнал аналитической химии 44 (1989) 1177.

*Malakhov V.V.* // J. Molec. Cat. A. 158 (2000) 143.

*Осоргин Н.Ю., Томиленко А.А.* Микротермокамера. Ав. св. № 1562816 СССР от 07.05.1990.

## **СОЗДАНИЕ БАЗЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (ВКЛЮЧАЯ БИОМОЛЕКУЛЫ), ЕЕ АДАПТАЦИЯ К ПРОГРАММНОМУ КОМПЛЕКСУ СЕЛЕКТОР-W**

**А.В. Коптева**

*Институт земной коры СО РАН, Иркутск*

#### **Резюме**

Создана новая база термодинамических данных углеводородных компонентов, адаптированных к программному комплексу *Селектор-Windows* (191 жидких, 157 газообразных, 75 твердых углеводородных соединений). Интервал экстраполяции термодинамических функций расширен до  $3000\text{ K}$ . Критические параметры рассчитаны для 113 компонентов. В качестве примера рассмотрена модель эволюции углеводородного флюида в *PT*-условиях недр Земли. Подтверждено, установленное ранее, существование перехода метан - тяжелые углеводороды.

## Введение

Проблема исходной термодинамической информации - одна из важнейших в физико-химическом моделировании. Ее не всегда возможно решить прямыми термодинамическими экспериментальными методами, где в отличие от природных процессов, существует целый ряд ограничений (жесткие временные параметры, заданный химический состав, фиксированный  $PT$ -режим и т.п.). В итоге “in vitro” устанавливается метастабильное равновесие. Часть этих проблем решается с помощью методов физико-химического моделирования. Теоретический анализ решений с недетерминированными входными данными (термодинамическими параметрами) на основе теории принятия решений в условиях неопределенности, решение обратных задач и ряд других, представленных ниже подходов, позволяет точно дорассчитывать и согласовывать значения  $GT$ ,  $ST$ ,  $HT$  (Зубков и др., 1998, Карпов и др., 1998).

### Постановка и решение задач

С позиции компьютерного моделирования физико-химических процессов наиболее приемлемой является аналитическая форма представления термодинамических свойств. Качественно подобранные уравнения, отвечающие широкому интервалу температур и давлений, дают возможность создавать базы термодинамических данных оптимальной точности (Berman et al., 1985; Gustafson et al., 1986).

Однако вопрос поиска конкретной аналитической формы - отдельная задача. Поэтому предварительно проведено специальное исследование по выбору оптимальных путей переаппроксимации уравнений теплоемкости.

Г. Хельгесон в работе (Helgeson et al., 1998) применил классическое уравнение *Майера-Келли*, позволяющее интерполировать величины теплоемкости в интервале температур  $298,15\text{ K} - 800\text{ K}$ :

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} \quad (1)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  - эмпирические коэффициенты.

В целях экстраполяции значений  $C_p$  в область высоких температур требуется выбрать другую аналитическую форму уравнения. Установлено, что наиболее точная экстраполяция  $C_p$  в область высоких температур достигается применением уравнения *Бермана-Брауна* (1985) (Berman et al., 1985).

$$C_p = a + c \cdot T^{-2} + e \cdot T^{-3} + g \cdot T^{-0.5} \quad (2)$$

Это уравнение дает хорошее согласование экстраполированных значений  $C_p$  в интервале температур  $1000\text{ K} - 6000\text{ K}$ , с экспериментальными данными, представленными в справочнике *JANAF* (Chase et al., 1985). Поэтому уравнение *Майера-Келли* было переаппроксимировано в уравнение *Бермана-Брауна*. Таким образом, в новой базе термодинамических данных, адаптированной использованию в программном комплексе *Селектор-Ш*, экстраполяция стандартных термодинамических характеристик расширена, по крайней мере, до  $3000\text{ K}$  (Зубков и др., 1998, Карпов и др., 1998).

В термодинамических данных из работ Хельгесона (Richard et al., 1998; Helgeson et al., 1998), отсутствует ряд критических параметров органических газов ( $Z_C$ ,  $V_C$ ,  $W$ ). У алканов с углеродным числом ( $C_n$ )  $> 20$ , значения  $T_C$  и  $P_C$  - также не приведены. Недостающие критические параметры (критический объём, сжимаемость и фактор ацентричности Питцера) рассчитаны по эмпирическим корреляциям, полученным с помощью множественной регрессии на основе данных Р. Рида и Д. Праусница (Рид и др., 1982), критические значения  $T_C$  и  $P_C$  дорассчитаны на основе данных Г. Хельгесона (Richard et al., 1998; Helgeson et al., 1998).

Итак, опираясь на оригинальные методы (Richard et al., 1998; Helgeson et al., 1998), решены следующие задачи. По сравнению с моделями Э. Б. Чекалюка, И.



К. Карпова, В. С. Зубкова (Зубков и др., 1998, Карпов и др., 1998; Чекалюк, 1967, 1986), список зависимых компонентов углеводородного флюида расширен от  $C_{20}$  до  $C_{100}$ , включая  $N-S-O$ -содержащие соединения. Это позволяет исследовать физико-химические процессы в углеводородных системах на качественно новом уровне в более широком интервале температур и давлений. Новая база термодинамических данных содержит 191 жидких, 157 газообразных, 75 твердых углеводородных соединений; для 113 из них рассчитаны критические параметры.

Основная задача настоящей работы – адаптация термодинамических данных, полученных Г. Хельгесоном, Л. Ричардом, Э. Шоком, Дж. Амендом (Richard et al., 1998; Helgeson et al., 1998), к программному комплексу *Селектор-Ш*. Поэтому, с целью проверки работоспособности новой базы термодинамических данных, проведено исследование процессов термодинамической устойчивости тяжелых углеводородов и биомолекул.

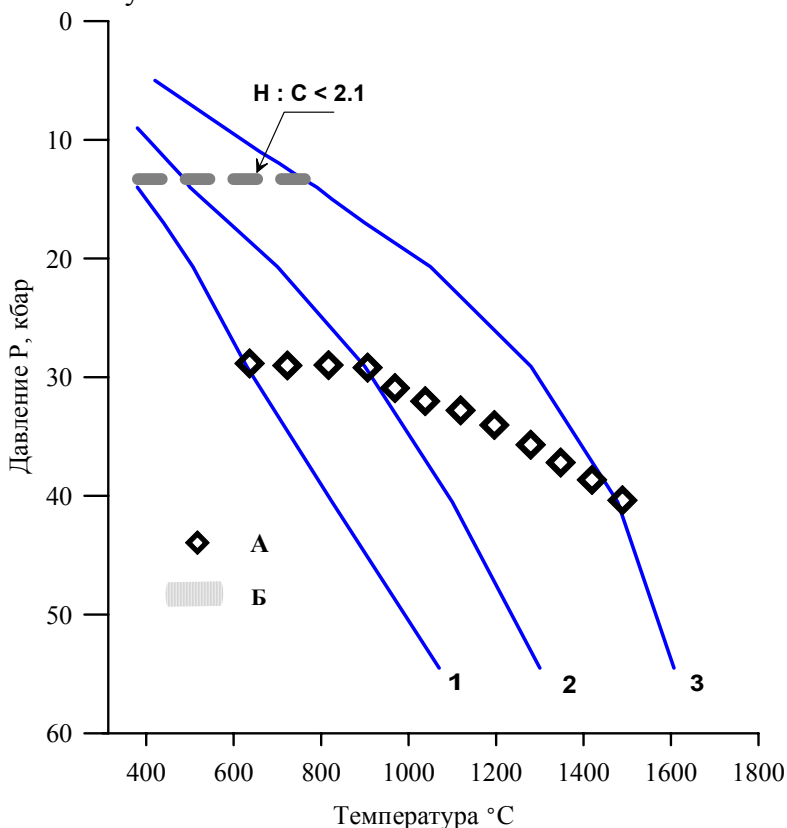


Рис. 1. Зависимость устойчивости тяжелых углеводородов от соотношения  $H : C$  в восходящем флюиде и  $P-T$ -условий земных недр  
 А - Фазовый переход графит - алмаз.  
 Б - Зоны перехода метан - тяжелые углеводороды:  
 верхняя граница заштрихованных полос проведена по изоконцентрате содержания (вес. %) легких углеводородов  $> 55\%$ , нижняя  $> 50\%$  тяжелых.  
 Геобаротермы:  
 1 - низкая; 2 - средняя; 3 - высокая.

### Результаты моделирования

В качестве примера использована расширенная модель углеводородной системы  $C-H$  с тетраконтановым ( $C_{40}H_{82}$ ) соотношением  $H : C$ , в условиях температур и давлений недр Земли (рис. 1), включающая 40 алканов, 20 аренов, 6 циклоалканов; значения  $GT$ ,  $ST$ ,  $HT$  углеводородов получены из работ Г. Хельгесона (Зубков и др., 1998, Карпов и др., 1998). Термодинамические свойства графита и алмаза определе-

ны по уравнению состояния П. Густавсона (Gustafson, 1986). Подтверждено, что существует сравнительно узкая зона превращения тяжелых углеводородов в метан и твердый углерод, а линия перехода графит - алмаз (рис. 1, зона А), имеет крутой наклон в направлении повышения температуры, что в целом согласуется с результатами, представленными И. К. Карповым и Э. Б. Чекалюком (Карпов и др., 1998; Чекалюк, 1967, 1986). Однако получены и новые результаты. Расширение списка зависимых компонентов модели системы *C-H*, за счёт включения тяжелых алканов и аренов, позволило установить ряд важных особенностей процессов, протекающих в зоне превращения тяжелых углеводородов в метан и графит.

Во-первых, в равновесии, ниже границы перехода метан - тяжелые углеводороды, основной компонент газовой фазы – всегда углеводород с максимальным молекулярным весом. Это приводит к снижению величины *H : C* состава газовой фазы. Газы “насыщаются” углеродом, следовательно мольное количество алмаза, равновесное тяжелым углеводородам, снижается; значит, если исходное соотношение *H : C* в химическом составе углеводородного флюида будет выше (в частности, тетраконтановое), чем у равновесного компонента газовой фазы, то в условиях высоких температур и давлений алмаз не реализуется. Таким образом, модель системы *C-H* еще раз, но более отчетливо, указывает на сходство термической устойчивости алмаза и тяжелых углеводородов в области высоких температур и давлений, подтверждая положение Э. Б. Чекалюка (Чекалюк, 1986).

Во-вторых, тяжелые алканы с  $C_{20+}$  стабильны в условиях более низких температур и давлений. Граница перехода метан – тяжелые углеводороды (рис. 1, зона В) смещается вверх по геобаротерме, по сравнению с границей установленной в работах И. К. Карпова и В. С. Зубкова (Зубков и др., 1998, Карпов и др., 1998). Следует остановиться и на характере количественного соотношения компонентов газовых смесей легких и тяжелых углеводородов. Основной компонент (не менее 90 %) смеси легких углеводородов – метан. Примесь этана и пропана не превышает 10 %. Тяжелые углеводороды представлены тетраконтаном ( $C_{40}H_{82}$ ), содержание которого изменяется от 80 % до 40 %, плюс 4-5 его ближайших гомологов. С увеличением температуры и давления содержание тетраконтана снижается, начинается образование углеводородов с меньшим молекулярным весом –  $C_{39}H_{80}$ ,  $C_{38}H_{78}$ ,  $C_{37}H_{76}$ . Детальное исследование зоны перехода метан – тяжелые углеводороды позволяет предположить существование таких условий, когда в равновесных газовых смесях тяжелые и легкие углеводороды находятся в равных количествах. Численные эксперименты показали, что возможно фазовое равновесие графит – тяжелые углеводороды.

Таким образом, тяжелые углеводороды, как и алмаз, неустойчивы, если давление не большое, а температура высокая. В условиях атмосферного давления алмаз и тяжелые углеводороды могут сохраняться, если температура не превышает пороговых значений:  $< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  - у тяжелых углеводородов и  $< 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  - у алмаза. Низкая температура и низкое давление затормаживают процесс превращения алмаза в графит, а тяжелых углеводородов - в метан и графит.

### Заключение

В новой базе термодинамических данных углеводородов, сравнительно с уже существующими в программном комплексе *Селектор-W* базами, список зависимых компонентов значительно расширен. Возможна экстраполяция термодинамических функций до 3000 К. В настоящее время дорассчитываются критические параметры ряда органических соединений (спиртов и сульфидов).

Встроенная в программный комплекс *Селектор-W* база термодинамических данных обладает широкими возможностями пересчёта, аппроксимации, переаппроксимации, интерполяции, экстраполяции, согласования,

табличной и графической визуализации; она может использоваться в автономном режиме, как электронный термодинамический справочник для геохимиков и петрологов. Новая база термодинамических данных открывает широкие возможности решения насущных проблем геологии, геохимии углеводородного сырья, детального исследования генезиса нефти и газа.

#### *Литература*

- Зубков В. С., Степанов А. Н., Карнов И. К., Бычинский В. А.* // Геохимия, 1998, №1, с. 1-12.  
*Карнов И. К., Зубков В. С., Степанов А. Н., Бычинский В. А.* // Геология и геофизика. Т. 39. № 11. 1998 С. 1518-1528.  
*Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: "Мир". 1971. 807 с.  
*Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: "Химия". 1982. 591 с.  
*Чекалюк Э.Б.* К проблеме синтеза нефти на больших глубинах // Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева. 1986. Т.31. № 5. С.556 (76) - 562 (82).  
*Чекалюк Э. Б.* Нефть верхней мантии.// Киев. Наук. Думка. 1967. 254 с.  
*Berman. R. G. and Brown T. H.* // Contrib. Mineral. Petrol. 1985. № 2/3. P. 168-183.  
*Chase M.W., Jr., Davies C.A., Downey J.R., Jr., Frurip D.J., McDonald R.A., and Syveerud A.N.* JANAF // J. Phys. & Chem. Reference Data, 1985, V. 14. Supplement 1. part 1. 926 P. part 2, P. 1856.  
*Gustafson P.* // Carbon, 1986. V. 24. № 2. P. 169-176.  
*Helgeson H. C. et al.* // Geochim. Cosmoch. Acta. 1998, V. 62. № 6. P. 985-1081.  
*Richard L., Helgeson H.C.* // Geochim. Cosmoch. Acta. 1998, V. 62. № 23/24. P. 3591-3636.

## **ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗ НА ЧАСТИЦАХ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ**

**С.В. Липко\***

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Еще совсем в недалеком прошлом (всего несколько десятилетий назад) изучение свойств дисперсных систем было предметом исследований специалистов в области физики и химии поверхностных явлений, катализа и материаловедения; и эти исследования находились не только в теоретической плоскости (основы которой были заложены Дж. Гиббсом в работах по теории капиллярности более ста лет назад), но и имели огромную практическую значимость. Достаточно вспомнить получение новых керамических и композиционных материалов с заданными физико-механическими свойствами или эффективных и недорогих катализаторов.

В настоящее время дисперсные системы все реже рассматриваются как таковые, т.е. как ансамбль частиц с однородными физико-химическими свойствами, пусть и специфическими. Применение современных физических методов исследования (XPS, AES, EXAFS, HRTEM, STM, AFM и др.) не оставляет сомнений в том, что поверхность твердых тел, включая и дисперсные частицы, не является столь уж однородной (в плане структурной и химической однородности), чтобы ее можно было описывать каким-то небольшим набором параметров с эффективными значениями, например, удельной поверхностью, удельной поверхностной энергией, шероховатостью и др., без привлечения данных о структуре и химическом составе на уровне нескольких единиц или десятков нанометров.

В этой связи данная работа продолжает ряд исследований, начатых в (Акимов, 2002, 2003; Tauson, 1997), и посвящена изучению особенностей структуры, фазового и химического состава поверхностных фаз на порошках алюминия.

---

\* Научные руководители: д.х.н. В.Л.Тausон и к.х.н. В.В.Акимов.

Исследуемые образцы представляли собой порошки дисперсного алюминия, отобранные с разных технологических участков производства АСД-6 (алюминий сферический, дисперсный): первичный пульверизат ("Заготовка"), циклон, рукавные фильтры. Порошки алюминия, как правило, получают методом распыления расплава жидкого алюминия газовой струей под давлением. В нашем случае они были получены при следующих условиях: температура расплава 900 °С, температура газа (азот с содержанием не более 0,8 об.% O<sub>2</sub>) – 600 °С, давление – 30 атм. Эксперименты по отжигу порошков Al выполнены при 600 °С в запаянных пробирках из кварцевого стекла в присутствии различных металлов, буферизирующих активность кислорода в системе. Пробирки запаивали с атмосферным воздухом. Полученные ампулы размещали в термостатирующем блоке шахтной печи и выдерживали при заданной температуре в течение различного времени – от 1 до 100 часов, после чего вынимали из печи и охлаждали на воздухе. Продукты опытов анализировали методами дисперсионного анализа распределения частиц по размерам (ДАР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Численное моделирование фазового состава поверхностных многослойных пленок на порошковом алюминии проводили в рамках концепции "вынужденных" равновесий (ВР) в дисперсных псевдоморфных системах (Tauson, 1997; Акимов, 1995). Состояние стабильного ВР на каждой межфазной границе многослойной оболочки описывается следующими выражениями:

$$G'(0) - G''(0) - 9K'(a')^2V' + \left[ 9K''(a'')^2 + \frac{12\mu''(b'')^2}{\eta^6} \right] \cdot V'' = 0, \quad (1)$$

$$F'(0) - F''(0) + 9K'(a')^2V' - \left[ 9K''(a'')^2 + \frac{12\mu''(b'')^2}{\eta^6} \right] \cdot V'' = 0, \quad (2)$$

где  $G(0)$ ,  $F(0)$  – мольные энергии Гиббса и Гельмгольца в недеформированном состоянии;  $K$  и  $\mu$  – модули всестороннего сжатия и сдвига соответственно;  $V$  – мольный объем; параметры  $a'$ ,  $a''$ ,  $b''$  определяются выражениями:

$$a' = \beta \left( 1 - \frac{1 + M\alpha}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right); \quad (3)$$

$$a'' = -\beta \left( \frac{M\alpha}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right); \quad b'' = -\beta \left( \frac{\eta^3}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right).$$

Здесь  $\alpha = V''/V$ , где  $V = V' + V''$  (степень превращения псевдоморфной частицы в наиболее стабильную поверхностную фазу, помеченную двумя штрихами);  $M = 4\mu''/3K''$ ,  $N = 4\mu''/3K'$ ;  $\beta$  – линейная дилатация (параметр, характеризующий степень когерентности межфазных границ, в общем случае для когерентной границы равен  $\frac{1}{2} \frac{\sqrt[3]{V''} - \sqrt[3]{V'}}{\sqrt[3]{V''} + \sqrt[3]{V'}}$ ). Решением уравнений (1 и 2) является зависимость степени

превращения ( $\alpha$ ) псевдоморфной частицы от линейной дилатации ( $\beta$ ) межфазной границы, когда термодинамическая движущая сила фазового превращения вещества дисперсной частицы в поверхностную фазу равна нулю. Другими словами, химическая реакция на межфазовой границе прекращается, поскольку рост оболочки энергетически не выгоден – он приводит к увеличению полной энергии системы за счет повышения энергии деформации ядра и многослойной оболочки. В этом состоянии

псевдоморфная частица может находиться сколь угодно долго, пока внешние воздействия или параметры состояния (температура и давление) не нарушат когерентность (полукogerентность) межфазной границы.

В работе (Акимов, 2002) было показано, что ВР возможно и в двухфазной системе: металлическое ядро – однослойная оболочка, представленная нитридом или различными модификациями оксидов алюминия, но для этого требуется высокая степень когерентности межфазной границы, особенно для оксидов (более 20 % микродеформации на границе раздела фаз). В данной работе нами рассмотрен более сложный вариант реализации ВР в дисперсных псевдоморфных системах, а именно: металлическое ядро – тонкие двухфазные оболочки. Внутренняя оболочка представлена нитридом алюминия или  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; внешняя –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  - рис. 1а или  $\text{AlN}$  - рис. 1б. Как видно из рисунка 1, наиболее энергетически выгодным, т.е. с меньшими структурными деформациями, является образование на  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\gamma$ -модификации оксида алюминия или шпинельных структур  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . На нитридной оболочке также могут формироваться устойчивые поверхностные оксидные или шпинельные фазы, но в достаточно узком интервале изменения линейной дилатации на межфазной границе (от 0,21 до 0,26). Проведенные экспериментальные исследования (табл.) показывают, что второй механизм образования многослойных оболочек оказывается наиболее вероятным, поскольку после отжига порошков алюминия вскрывается внутренняя обогащенная азотом фаза (предположительно  $\text{AlN}$ ). Об этом также свидетельствуют более высокие содержания азота в наиболее дисперсных порошках из рукавного фильтра.

Проведенное исследование может иметь ряд геохимических и минералогических следствий, поскольку показывает, что устойчивость тех или иных минеральных фаз (в частности, дисперсных самородных металлов) может определяться не столько внешними  $P$ ,  $T$  – параметрами, сколько структурными особенностями и фазовым составом поверхности в дисперсных системах.

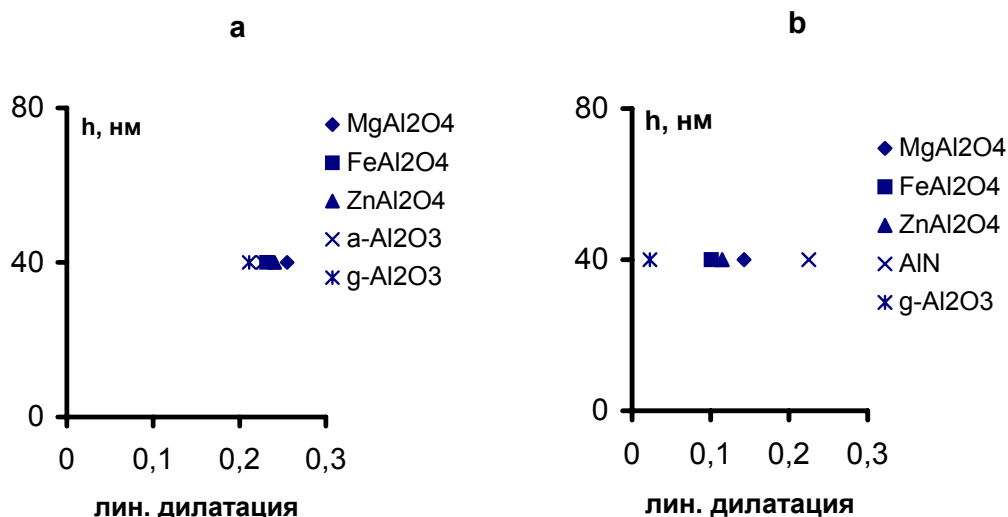


Рис. 1. Условия образования устойчивых когерентных поверхностных фаз на порошках алюминия: а – внутренняя оболочка  $\text{AlN}$ ; б –  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Размер частиц – 1 мкм; толщина двухслойной оболочки 40 нм.

Таблица.

Результаты анализа методом РФЭС химического состава поверхности исходных образцов порошкового алюминия и образцов, отожженных при 600°C в закрытой системе

Образец*	Метал. буфер	Время отжига, ч	Энергия связи фотоэлектронов, эВ				Атомные концентрации элементов, ат.%				
			O 1s	N 1s	Al 2p	Zn 2p <sub>3/2</sub>	C	O	N	Al	Zn
Р	без отжига		531,5	-	74,3	1021,3	29,0	49,3	-	20,6	1,1
З	то же		531,3	-	73,8	1021,5	30,2	49,6	-	19,1	1,1
Р	Cu	1	531,3	396,8	73,7	-	28,8	38,7	9,3	23,2	-
З	Cu	1	531,8	396,6	74,1	-	29,9	46,8	3,5	19,8	-
Р	Ag	1	531,7	396,5	74,1	-	28,5	41,0	8,7	21,8	-
З	Ag	1	531,2	396,4	74,2	-	32,9	42,1	4,9	20,1	-
Р	Mg	1	531,4	396,6	73,8	-	36,3	35,9	7,4	20,4	-
З	Mg	1	531,5	396,7	73,8	-	39,0	34,4	6,7	19,9	-

\*Р – "Рукавный фильтр", З – "Заготовка".

#### Литература

- Акимов В.В., Таусон В.Л., Белозерова О.Ю. и др. Формирование псевдоморфных структур в процессе производства порошкового алюминия и их влияние на адгезию частиц//Электрометаллургия легких металлов. Сб. науч. тр./ Иркутск: ИркАЗ-СУАЛ – СибВАМИ. 2002. С. 74-88.
- Акимов В.В., Таусон В.Л., Скитина В.В. и др. //Электрометаллургия легких металлов. Иркутск: СУ-АЛ-Холдинг-СибВАМИ. 2003. С. 152-157.
- Акимов В.В., Таусон В.Л. // Геохимия. №11. 1995. С. 1570-1585.
- Скитина В.В., Акимов В.В., Таусон В.Л., Черных А.Е. //ДАН. Т.390. №4. 2003. С. 495-498.
- Tauson V.L., Akimov V.V. // Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, V. 61. № 23. P. 4935-4943.

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА

С.Г. Печерская

Институт геохимии СО РАН, Иркутск

Синтез бериллиевого индиалита ( $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ ), как и его структурного аналога - кордиерита ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ), связан с необходимостью нагрева шихты до высоких температур (~1400 °С) и продолжительных высокотемпературных выдержек. В связи с широким практическим использованием материалов на основе кордиерита ведётся активный поиск энергосберегающих методов его синтеза. С этой целью успешно применяется предварительная механическая активация шихты (Авакумов, Гусев, 1999). Показано, что взаимодействие компонентов в активированной шихте начинается при более низкой температуре, чем в неактивированной и протекает более полно, при этом последовательность фазовых превращений в обоих случаях остаётся практически неизменной. При исследовании процесса твердофазного взаимодействия компонентов системы  $BeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  установлено (Дёмина, Михайлов, 1993), что оптимальными условиями для получения бериллиевого индиалита (БИ) из стехиосмеси оксидов являются нагрев шихты до 1340 °С и последующая изотермическая выдержка при этой температуре в течение 45-50 часов. Целью нашей работы было оценить влияние механоактивации на параметры твердофазного синтеза бериллиевого индиалита.

Исходная шихта представляла собой смесь сухих рентгеноаморфных реактивов  $BeO$  (ч.),  $Al_2O_3$  (ч.),  $MgO$  (ч.д.а., с примесью ~15 % периклаза) и  $SiO_2$  (о.с.ч.) в соотношении 1:1:2:6. Измельчение шихты проводилось двумя способами. 1) вручную под слоем этанола,

после истирания гранулометрический состав смеси находился в широком интервале от <0,6 мкм. до 300 и более мкм., при этом ~50 % составляла фракция 100-150 мкм. – композиция I. Кривая гранулометрического состава этой композиции построена на основании измерения диаметра зёрен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и SiO<sub>2</sub>, измельчённых аналогичным способом, с учётом их массовой доли в шихте. Размер частиц оксидов определялся с помощью ультразвукового лазерного анализатора Micro Sizer 201 в ОАО «СибВАМИ»; 2) смесь оксидов подвергалась механической активации в шаровой центробежной мельнице «Пульверизетте-6», время обработки 120 мин., максимальный размер частиц после измельчения составлял 22 мкм., основная масса шихты представлена фракцией 4-10 мкм. - композиция II. Измельчение шихты и определение размера частиц с помощью фотоседиментографа «Анализетте-20» проведены А.Г. Пройдаковым, химический факультет ИГУ. На рисунке 1 представлен гранулометрический состав шихты для композиций I и II.

Режим твердофазного синтеза включал одновременный нагрев композиций I и II, их закалку на воздухе при температурах 900, 1000, 1100, 1200 °С (скорость нагрева печи ~100 °/час), 1240, 1280, 1300 и 1340°С (скорость нагрева ~40 °/час), а также изотермические выдержки при 1340°С в течение 1 часа и 45 часов. Рентгеновский фазовый анализ образцов проводился в лаборатории рентгеновских методов анализа ИГХ на приборе ДРОН-3 (CuK<sub>α</sub>-излучение) Л.А. Богдановой.

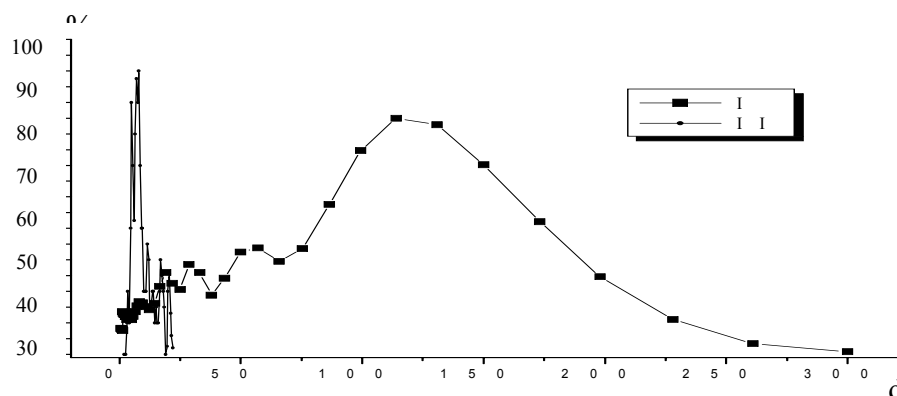


Рис. 1 Гранулометрический состав композиции I (обобщённая кривая распределения частиц по размерам для измельчённых вручную MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>,

Фазовый состав композиций I и II, закалённых при 900 °С не отличался от исходного, в активированной смеси несколько увеличилась доля рентгеноаморфной фазы за счёт уменьшения количества исходного периклаза. При достижении 1000 °С в композиции I сформировался бромеллит, наблюдавшийся и в других образцах этой смеси, закалённых при температурах ниже 1300 °С, в то время как в композиции II эта фаза в условиях проведённого синтеза не наблюдалась. При 1100 °С в композиции I – происходила кристаллизация SiO<sub>2</sub> в форме кварца. К моменту достижения температуры 1200 °С продукты синтеза сильно различались по фазовому составу. Так, в композиции I присутствовали одно- и двухкомпонентные кристаллические фазы (табл.). При этой же температуре в активированной смеси II сформировалась более сложные фазы – четырёхкомпонентный БИ и соединение, идентифицированное нами как фаза со структурой петалита (ФСП), описанная ранее (Дёмина, Михайлов, 1993) как четырёхкомпонентный Be-содержащий аналог ФСП системы MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Отметим, что при выбранном режиме синтеза образование БИ в неактивированной смеси наблюдалось лишь при достижении 1280 °С (рис. 2). Некоторое различие промежуточного фазового состава активированной и неактивированной композиций при данном режиме нагрева, вероятно, связано с ускорением реакций в активированной смеси и, соответственно, достижением различных стадий твердофазного взаимодействия в композициях I и II при одной температуре закалки.

Механическая активация шихты позволила не только снизить температуру образования бериллиевого индиалита, но и значительно ускорить процесс его кристаллизации. К моменту достижения температуры 1340 °С в композиции I наблюдались различные кристалли-

ческие формы SiO<sub>2</sub>, двойные соединения (форстерит и энстатит), при этом доля БИ составляла всего ~50 %. При той же температуре в композиции II преобладающей фазой являлся БИ (~90 %) и присутствовало небольшое количество (до 10 %) SiO<sub>2</sub>. Содержание бериллиевого индиалита 90-95 % было достигнуто для композиции I лишь после выдержки при 1340°C в течение 45 часов, а для композиции II в течение 1 часа.

Таблица

комп. I / комп. II фазы		исходн.	после измельч.	Температура закалки образцов, °C						
				1000	1100	1200	1240	1280	1300 *	1340
периклаз		+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / -	+ / -	+? / -	/ -	- / -
SiO <sub>2</sub> -фаза		- / -	- / +	- / +	+ / +?	+ / +	+ / +?	+ / +	/ +	+ / +
бромеллит		- / -	- / -	+ / -	+ / -	+ / -	+ / -	+ / -	/ -	- / -
корунд		- / -	- / -	- / -	- / -	+ / -	+ / -	+ / -	/ -	- / -
форстерит		- / -	- / -	- / -	- / +	+ / +?	+ / +?	+ / -	/ -	- / -
энстатит		- / -	- / -	- / -	- / +	+ / +	+ / +	+ / +	/ -	- / -
хризоб.		- / -	- / -	- / -	- / -	- / +	+ / +	+? / +	/ -	+? / -
(ФСП)		- / -	- / -	- / -	- / -	- / +?	+? / +	+ / +	/ +	- / -
БИ		- / -	- / -	- / -	- / -	- / +	- / +	+? / +	/ +	+ / +

\* Примечание: закалка композиции I при 1300 °C не проводилась. (?) – содержание фазы в образце не более 5-7 %.

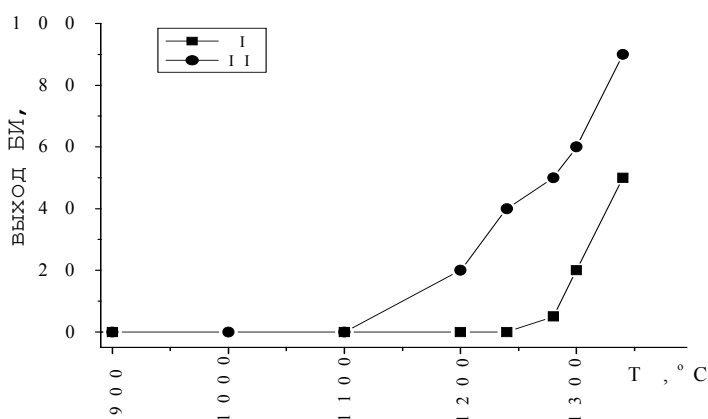


Рис. 2. Зависимость выхода БИ от температуры закалки образца. (I) – композиция I, (II) – композиция II.

В результате выполнения работы показано, что:

1) при механической активации исходной смеси оксидов состава BeO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MgO:SiO<sub>2</sub> = 1 : 1 : 2 : 6 не только снижается температура начала твердофазного взаимодействия компонентов, но и значительно увеличивается скорость формирования кристаллических фаз, в том числе бериллиевого индиалита.

2) при выбранных скоростях нагрева наблюдаются различия промежуточных фазовых составов активированной и неактивированной смесей.

3) предварительная активация исходной стехиомесии оксидов позволяет сократить время изотермической выдержки, необходимой для получения максимального количества бериллиевого индиалита в конечном продукте синтеза, с 45 часов до 1 часа.

#### Литература

- Авакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит – перспективный керамический материал. Новосибирск: Издательство СО РАН. 1999. 166 с.  
Дёмина Т.В., Михайлов М.А. Образование бериллиевого индиалита при твердофазном взаимодействии в системе // Минерал. журн. № 1. 1993. С. 61-70.



## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГЕОХИМИИ

### АТТЕСТАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРЕХ РАСТИТЕЛЬНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА

**Е.А. Анчутина, Л.Л. Петров, Л.А. Персикова, В.Е. Суслопарова, В.А. Шибанов**  
*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Обеспечение достоверности анализа биологических объектов является острой необходимостью при общенаучных и прикладных исследованиях, выполняемых в биологии, географии, геоэкологии и других науках. Институтом геохимии СО РАН разрабатываются три многоэлементных растительных стандартных образца (СО) состава листа березы ЛБ-1, травосмеси луговой Тр-2 и элодеи канадской ЭК-1, предназначенных для градуирования и контроля правильности аналитических методов. Перечень аттестуемых элементов (табл.) определяется кругом макроэлементов (Mg, Ca, K, Na, P, Si), жизненно важных и токсичных элементов (по данным Кабата-Пендиас и Пендиас, 1989), а также установленных в нормативных документах элементов-реперов, по содержанию которых проводится государственный контроль параметров окружающей среды (Контроль..., 1998). По данным межлабораторного эксперимента, проводимого для получения аналитической информации по содержанию элементов в данных СО, на сегодняшний день СО ЛБ-1 готов к аттестации по 17 элементам (Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, Sc, Sr, Zn), СО Тр-1 – по 12 элементам (Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sr, Zn) и СО ЭК-1 – по 4 элементам (Na, Cr, Fe, Zn). Таблица отражает настоящее состояние дел по аттестации трех СО растений и образца мышц окуня БОк-2, также разрабатываемого в ИГХ СО РАН. Рисунок представляет отношения содержаний элементов в разрабатываемых СО к минимальной установленной концентрации элемента для одного из них. Как видно из рисунка и таблицы, образец травосмеси луговой Тр-1 имеет в большинстве случаев наименьшие или средние значения содержаний аттестуемых микроэлементов, для макроэлементов такая картина наблюдается для СО ЛБ-1. Для некоторых элементов (например, для Ba, Co, Mn, Pb, Sr) СО ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1, имеющие достаточных разброс концентраций, могут использоваться как серия СО для градуирования аналитических методик. СО БОк-2, также как и растительные СО имеющий органическую матрицу, но резко отличающийся по содержанию микроэлементов в нем, для некоторых методик (например, для РФА) также может быть использован для построения градуировочных графиков вместе с СО растений.

Таблица

Некоторые жизненно важные и токсичные элементы в стандартных образцах растительных и животных тканей

Элемент	ЛБ-1	Тр-1	ЭК-1	БОк-2
Ag, ppm	0,006-0,07 (2)	0,0077 (1)	-	-
Al, %	0,01-1,23	0,022-0,072	0,43-0,85	0,00036-0,9
	0,106 (17) [0,103 (10)]	0,046 (10) [0,043 (9)]	0,104 (8) [0,105 (6)]	0,0027 (5)
As, ppm	0,17-8,7	0,13-0,2	0,51-0,86	0,19-0,275
	0,244 (10) [0,23 (7)]	0,155 (9) [0,15 (7)]	0,75 (7) [0,73 (7)]	0,25 (6)
B, ppm	29-2440	7,1-74	14 (1)	7,4-8 (2)

	77,5 (4)	15 (4)		
Ba, %	$\frac{0,003-0,074}{0,024 (21) [0,023 (16)]}$	$\frac{0,0015-0,03}{0,0019 (12) [0,0019 (10)]}$	$\frac{0,0074-0,054}{0,0094 (9) [0,0092 (7)]}$	$\frac{0,42-10}{2,5 (4)}$
Be, ppm	$\frac{0,021-0,15}{0,044 (5)}$	0,017-0,07 (3)	-	0,1 (1)
Br, ppm	$\frac{2,2-4,8}{3,3 (8) [3,53 (7)]}$	$\frac{5,87-11}{8,25 (7) [8,32 (7)]}$	$\frac{16-48}{33(7) [35,1 (6)]}$	$\frac{18,3-67}{49,6 (7) [54,7 (6)]}$
Cd, ppm	$\frac{0,1-5,9}{0,2 (14) [0,175 (11)]}$	$\frac{0,06-0,2}{0,115 (6)}$	$\frac{0,09-0,2}{0,12 (3)}$	0,016-0,52 (3)
Cl, %	$\frac{0,0035-0,0622}{0,042 (5)}$	$\frac{0,31-0,43}{0,35 (6)}$	$\frac{0,41-0,58}{0,52 (5)}$	$\frac{0,24-0,40}{0,29 (5)}$
Co, ppm	$\frac{0,3-9,2}{0,83 (23) [0,78 (15)]}$	$\frac{0,05-7,9}{0,24 (17) [0,23 (9)]}$	$\frac{1,3-5,7}{1,47 (9) [1,45 (8)]}$	$\frac{0,026-0,19}{0,044 (10) [0,034 (6)]}$
Cs, ppm	$\frac{0,063-2,2}{0,09 (8)}$	$\frac{0,02-1,2}{0,054 (7) [0,052 (6)]}$	$\frac{0,092-1,2}{0,114 (7) [0,12 (7)]}$	$\frac{0,065-1,03}{0,086 (8) [0,081 (6)]}$
Cu, ppm	$\frac{2,7-140}{7 (31) [6,8 (25)]}$	$\frac{2,43-20}{6,2 (17) [5,5 (13)]}$	$\frac{11,56-18,5}{11,6 (5)}$	$\frac{0,9-9,5}{1,58 (9) [1,32 (6)]}$
F, ppm	0,04-0,12 (2)	0,61 (1)	-	-
Fe, %	$\frac{0,0105-0,993}{0,077 (28) [0,071 (20)]}$	$\frac{0,073-0,73}{0,104 (20) [0,099 (16)]}$	$\frac{0,25-0,33}{0,28 (11) [0,28 (11)]}$	$\frac{29-150}{55 (17) [42 (7)]}$
Hg, ppm	$\frac{0,01-1,1}{0,044 (15) [0,038 (4)]}$	$\frac{0,00106-0,52}{0,018 (2) [0,019 (6)]}$	$\frac{0,021-1,27}{0,072 (5)}$	$\frac{0,17-0,67}{0,45 (8)}$
I, ppm	2,1 (1)	-	2,8 (1)	0,56 (1)
Li, ppm	0,125-0,88 (3)	0,2-93 (3)	1,1 (1)	0,25 (1)
Mn, %	$\frac{0,009-0,47}{0,093 (29) [0,084 (21)]}$	$\frac{0,0041-0,074}{0,0057 (20) [0,0054 (15)]}$	$\frac{0,048-0,125}{0,054 (11) [0,053 (10)]}$	$\frac{0,8-70}{2,0 (15) [1,75 (5)]}$
Mo, ppm	$\frac{0,041-3,2}{0,2 (7)}$	$\frac{0,24-7}{4,2 (6)}$	$\frac{0,65-3,9}{1,5 (5)}$	0,07-1 (3)
Ni, ppm	$\frac{1,1-25}{6,6 (26) [5,94 (16)]}$	$\frac{1,05-85}{3,4 (16) [2,43 (10)]}$	$\frac{1,29-5,29}{3,8 (4)}$	$\frac{0,16-6,5}{0,97 (8) [1,65 (6)]}$
Rb, ppm	$\frac{2,7-127}{13,5 (20) [13,7 (14)]}$	$\frac{4-116}{16 (16) [15,5 (10)]}$	$\frac{1,75-18}{3,54 (9) [3,45 (7)]}$	$\frac{5,5-34}{22 (13) [22 (11)]}$

Элемент	ЛБ-1	Тр-1	ЭК-1	Вок-2
Sb, ppm	$\frac{0,03-0,56}{0,051 (10) [0,045 (8)]}$	$\frac{0,011-0,092}{0,019 (7)}$	$\frac{0,006-0,16}{0,08 (16)}$	$\frac{0,14-0,42}{0,23 (6)}$
Sc, ppm	$\frac{0,21-6}{0,3 (11) [0,31 (10)]}$	$\frac{0,072-0,26}{0,089 (7) [0,087 (6)]}$	$\frac{0,36-0,56}{0,39 (7)}$	$\frac{0,0032-0,010}{0,006 (7) [0,005 (6)]}$
Se, ppm	0,03-0,25 (2)	-	$\frac{0,16-0,29}{0,24 (4)}$	$\frac{0,76-1,6}{1,11 (7) [0,96 (6)]}$
Si, %	$\frac{0,14-3,13}{0,375 (15) [0,375 (10)]}$	$\frac{0,31-0,64}{0,55 (9) [0,52 (7)]}$	$\frac{0,14-1,19}{1,06 (4)}$	$\frac{0,079-0,35}{0,15 (4)}$
Sr, ppm	$\frac{17-357}{74 (26) [78 (19)]}$	$\frac{22,1-115}{30,3 (21) [29 (5)]}$	$\frac{122-462}{186 (11) [182 (8)]}$	$\frac{2,07-65}{3 (9) [2,75 (6)]}$
V, ppm	$\frac{0,38-31}{2,4 (13) [2,0 (8)]}$	$\frac{0,27-29}{0,72 (8) [0,64 (6)]}$	$\frac{2,15-12}{3,6 (6)}$	0,07-0,93 (2)
W, ppm	$\frac{0,23-2,9}{0,33 (7) [0,34 (6)]}$	0,069-0,095 (2)	0,22 (1)	0,15 (1)
Zn, ppm	$\frac{5,1-248}{92,1 (41) [90,6 (31)]}$	$\frac{9,6-79}{24 (28) [23 (22)]}$	$\frac{16-25}{21 (11)}$	$\frac{6,3-85}{23 (20) [22 (16)]}$
Zr, ppm	0,17-72	0,35-7	1,75 (1)	1,6 (1)

	6,95 (10) [5,25 (6)]	2,3 (5)		
	<b>Макроэлементы</b>			
K, %	$\frac{0,42-1,66}{0,71 (26) [0,70 (20)]}$	$\frac{0,84-1,68}{1,38 (19) [1,41 (16)]}$	$\frac{2,1-4}{3,15 (13) [3,21 (10)]}$	$\frac{0,99-1,8}{1,6 (17) [1,51 (17)]}$
Na, %	$\frac{0,01-0,16}{0,025 (22) [0,018 (10)]}$	$\frac{0,016-0,14}{0,074 (18) [0,076 (16)]}$	$\frac{0,58-0,91}{0,67 (12) [0,66 (10)]}$	$\frac{0,18-0,34}{0,28 (12) [0,28 (10)]}$
Ca, %	$\frac{0,15-2,11}{1,61 (25) [1,62 (13)]}$	$\frac{0,53-1,1}{0,68 (18) [0,67 (15)]}$	$\frac{1,59-3,58}{2,8 (13) [2,7 (10)]}$	$\frac{0,10-0,95}{0,18 (17) [0,18 (12)]}$
Mg, %	$\frac{0,11-0,87}{0,44 (19) [0,43 (17)]}$	$\frac{0,18-0,49}{0,27 (15) [0,25 (13)]}$	$\frac{0,24-0,65}{0,32 (10) [0,31 (7)]}$	$\frac{0,077-0,23}{0,11 (12) [0,11 (10)]}$
P, %	$\frac{0,03-0,28}{0,15 (14) [0,15 (10)]}$	$\frac{0,21-0,30}{0,22 (9)}$	$\frac{0,21-0,26}{0,25 (4)}$	$\frac{0,87-1,05}{0,97 (7)}$
ППП, %	$\frac{87,26-94,46}{94,34 (5)}$	93,46-95,27 (3)	85,64-87,45 (2)	94,7-95,36 (3)

Примечание. Данные в таблицы представлены в виде  $\frac{C_{\min} - C_{\max}}{M(N)[A(n)]}$ , где  $C_{\min}$  - минимальное значение выборки данных;  $C_{\max}$  - максимальное значение;  $M$  - медиана первичной выборки;  $N$  - число результатов первичной выборки;  $A$  - установленное по программе счета (согласно ГОСТ 8.532-85) значение содержания элемента;  $n$  - число результатов в усеченной выборке.

Рис. 1. Соотношения содержаний элементов в растительных стандартных образцах.

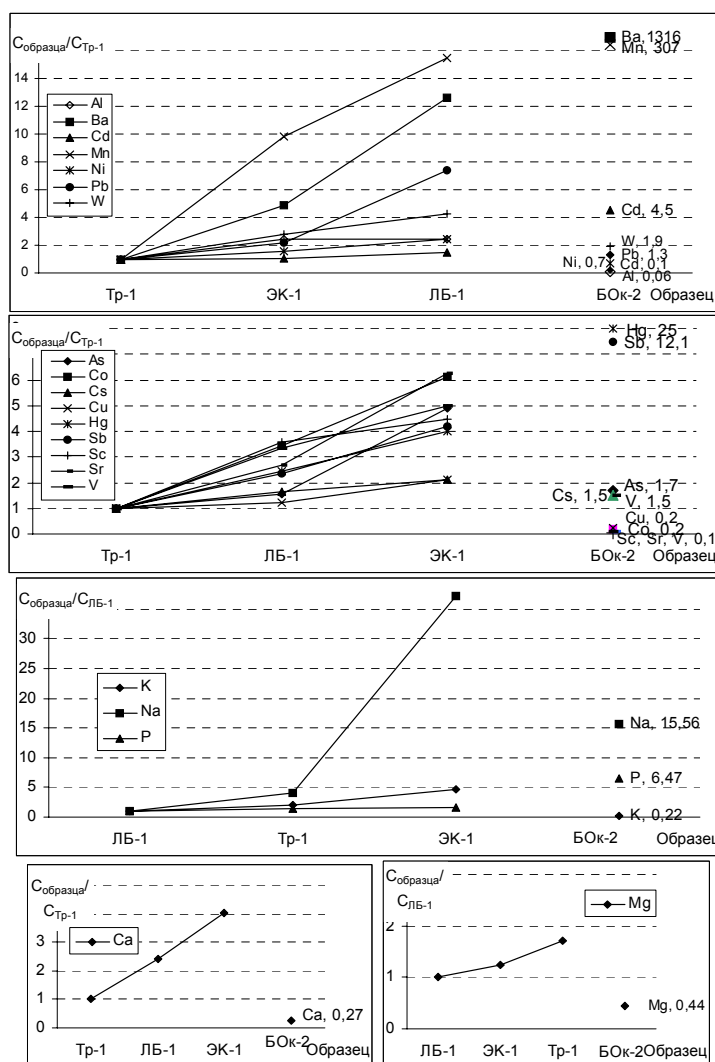


Рис. 1. Соотношения содержаний элементов в растительных стандартных образцах.

### Литература

Кабата-Пениас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. Изд-во «Мир». 1989.

Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Энциклопедия «Экометрия». Серия справочных изданий под ред. Профессора Л.К. Исаева. С.-П. 1998.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И.Ю. Воронова, О.А. Пройдакова, В.И. Меньшиков  
Институт геохимии СО РАН, Иркутск

С целью поиска новых эффективных и селективных экстрагентов металлов для аналитической химии изучены экстракционные свойства ряда фосфинов, фосфиноксидов и фосфинсульфидов, синтезированных в Институте химии СО РАН (Малышева и др., 2003). Некоторые условия экстракции исследуемых соединений и полученные в данной работе результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1  
Экстракционные возможности новых фосфорсодержащих экстрагентов благородных металлов и тория

Фосфорорганические соединения	Коэффициенты извлечения металлов, R %						
	Ag	Ag	Au	Pd	Pt	Th	
	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>б</i>	<i>б</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>
$(\text{PhCH}=\text{CH})_3\text{P}$	94	90	98	69	56	66	46
$(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$	56	$\partial$	98.9	$\partial$	$\partial$	$\partial$	79
$(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{S}$	98	93	99	68	$\partial$	$\partial$	$\partial$
$(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_3\text{H}_7\text{-}n$	93	$\partial$	99.7	62	16	$\partial$	46
$(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_4\text{H}_9\text{-}n$	92	$\partial$	97	30	47	$\partial$	32

Концентрация экстрагентов составляла 0,01М, отношение объемов водной и органической (толуол) фаз – 10:1, использованы следующие водные растворы кислот: *a* – 3,0 М  $\text{HNO}_3$ ; *б* – 0,2 М  $\text{HCl}$ ; *в* – 2,0 М  $\text{HCl}$ ; *г* – 7,0 М  $\text{HNO}_3$ ;  $\partial$  – в указанных условиях не извлекаются.

Все изученные фосфорорганические соединения являются перспективными экстрагентами и могут быть использованы в аналитической химии для концентрирования и отделения Ag, Au, Pd, Pt и Th. Причем, тристирилфосфин,  $(\text{PhCH}=\text{CH})_3\text{P}$ , целесообразно применять для группового извлечения благородных металлов, тогда как для экстракции тория наиболее перспективным реагентом является трис(2-фенилэтил)фосфиноксид,  $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ .

Для определения Au и Ag в рудах и горных породах к настоящему времени с целью концентрирования и отделения этих элементов от матричных опробованы фосфорсодержащие экстрагенты  $(\text{PhCH}=\text{CH})_3\text{P}$  (ТСФ) и  $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{S}$  (ТФФС). Более детально исследована зависимость коэффициентов распределения (D) Au и Ag от условий экстракции. В качестве примеров на рис. 1-5 приведены данные для экстрагента ТФФС.

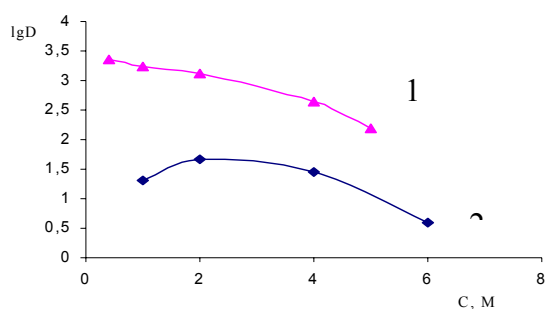


Рис. 1. Зависимость экстракции золота от концентрации хлороводородной кислоты (1) и «царской водки» (2).

Золото количественно извлекается из 0,2-2,0 М растворов HCl обоими экстрагентами (рис. 1), а серебро – из 1-3 М растворов HNO<sub>3</sub> (рис. 2).

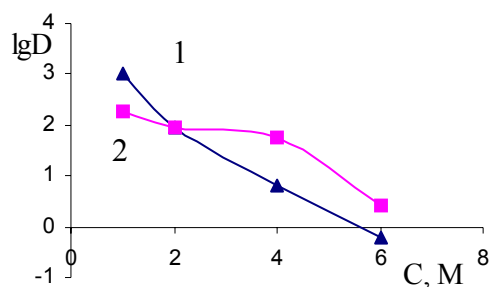


Рис. 2. Зависимость экстракции серебра от концентрации хлористоводородной (1) и азотной (2) кислот.

Экстрагент ТСФ, кроме этого, извлекает количественно Au из смеси кислот HCl и HNO<sub>3</sub> (“царсководочных растворов”), что позволяет упростить процесс пробоподготовки для экстракции, а также из растворов HCl с тиомочевинной. Согласно литературным данным, экстракция галогенидов металлов MeX подобными экстрагентами идет по координационно-сольвационному механизму (Золотов Ю.А. и др., 2003):



X - ацидолиганд (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), а B - нейтральные O, P, S - содержащие моно- или полидентатные основания. Обычно в реальных условиях берется большой избыток экстрагента. Найдены оптимальные концентрации экстрагентов: 0,005-0,01 М (в толуоле) (рис. 3).

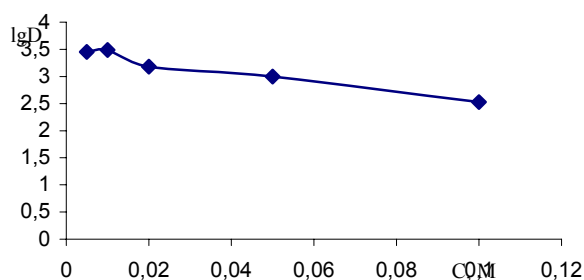


Рис. 3. зависимость экстракции золота от концентрации экстрагента.

Соотношение объемов водной и органической фаз может составлять 50 : 1. Металло-содержащие экстрагенты устойчивы, по крайней мере, несколько суток.

Установлено, что на экстракцию золота и серебра не влияют 1000 кратные избытки в растворе элементов: Fe, Mn, Al, Ti, Ca, Cu, Mg, Na. Не обнаружена экстракция для элементов: PЗЭ, Mo, Cs, Ba, W, Tl, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, V, Zr в среде кислот HCl и HNO<sub>3</sub> при их концентрациях 0,1 мкг/мл этими экстрагентами (метод МС-ИСП). Выбраны оптимальные условия экстракции золота и серебра экстрагентами ТФФС и ТСФ (табл. 2).

Таблица 2

Условия проведения экстракции золота и серебра

Элемент	Экстрагент	C <sub>кислоты</sub> , М	C <sub>экстрагента</sub> , М	R, %
Ag	ТФФС	1,5 HNO	0,01	95
Au	ТФФС	0,6 HCl	0,01	99
Au	ТСФ	0,6 HCl	0,01	94

Au и Ag определяли в экстрактах атомно-абсорбционным методом в пламени при концентрациях элементов выше 0,1 мкг/мл и в графитовом атомизаторе при меньших концентрациях. В пламенном варианте топливом служил распыляемый толуол с экстрагентом с небольшой добавкой пропана, а окислителем - воздух.

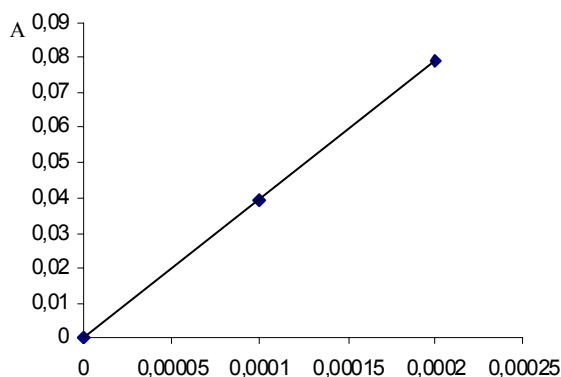


Рис. 4. Калибровочные графики для определения золота (1) и серебра (2) (пламенная атомизация).

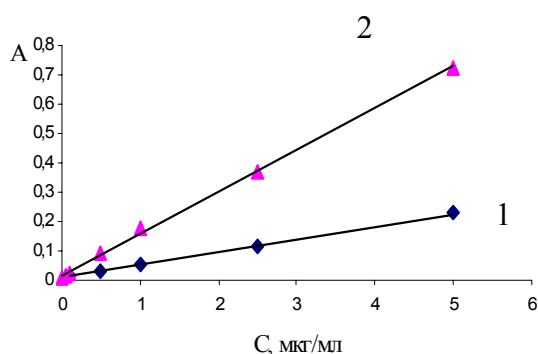


Рис. 5. Калибровочный график для определения золота (электротермическая атомизация).

Аналитический сигнал  $A$  (оптическая плотность) линейно связан с концентрацией элемента в экстракте для пламенного атомизатора (рис. 4) и с массой элемента для электротермического атомизатора (рис. 5) В работе использовали атомно-абсорбционные спектрометры моделей 403 и 503 фирмы Perkin-Elmer.

ТСФ и ТФФС опробованы для определения Au в рудах с ориентировочным содержанием золота и в горных породах («кларковый» уровень), а Ag в стандартных образцах состава. Установлено, что ТСФ и ТФФС как экстрагенты для определения перечисленных элементов в горных породах и рудах не уступают применяемым «сульфидам нефти», однако дают при этом более широкие возможности для выбора условий концентрирования элементов.

Авторы благодарны Н.Н. Пахомовой, Ю.В. Сокольниковой и В.И. Ложкину за определение группы элементов в водной фазе методом МС – ИСП.

*Работа выполнена при поддержке СО РАН (интеграционный проект № 153).*

#### Литература

- Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей. /Сост. и ред. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. М: Едиториал УРСС 2003. С.152.  
 Мальшева С. Ф., Арбузова С. Н. Синтез фосфинов и фосфиноксидов на основе элементного фосфора реакцией Трофимова–Гусаровой. Современный органический синтез. Москва. “Химия”. 2003. С. 160-187.

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ АНАЛИЗ ГРАНИТОИДОВ: РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ

**И.Н. Мысовская, Е.В. Смирнова, Н.Н. Пахомова, Л.Л. Петров**  
*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Для обеспечения правильности результатов масс-спектрометрического с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) элементного анализа вещества - одного из универсальных и прогрессивных методов, важным условием является использование эффективного способа разложения образцов без потерь вещества.

Гранитоиды, содержащие устойчивые акцессорные минералы, относятся к трудноразлагаемым образцам геологических проб. Полнота их вскрытия и перевода вещества в раствор исследовались во многих работах. Для разложения гранитоидов рекомендовано использовать сплавление, в то время как для основных и средних пород достаточно применять более простой способ – кислотное разложение в открытых системах. Однако способ сплавления образцов имеет ряд существенных недостатков: загрязнение анализируемых растворов и увеличение эффекта «памяти» прибора элементами флюса, потери некоторых летучих элементов. Наша практика ИСП-МС анализа гранитов показала, что некоторые из них могут полностью вскрываться в открытых системах и в автоклаве при определенных условиях, при этом поведение отдельных элементов отличается в различных по составу образцах. В связи с этим в настоящей работе проведено испытание различных способов разложения на примере стандартных образцов, разработанных Институтом геохимии СО РАН: СГ-1А (альбитизированный гранит), СГ-2 (аляскитовый гранит) и СГ-3 (щелочной агпаитовый гранит), а также стандартных образцов геологических служб Японии и США: JG-3 (роговообманковый – биотитовый гранодиорит) и G-2 (гранит, богатый биотитом). Химический и минеральный составы исследуемых образцов представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1

Химический состав исследуемых гранитов (масс. %)

Элементы	СГ-1А	СГ-2	СГ-3	JG-3	G-2
iO <sub>2</sub>	73,36	72,19	74,76	67,29	69,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,84	13,99	10,64	15,48	15,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,23	2,29	4,50	3,69	2,66
FeO общ.	1,41	1,08	1,61	1,83	1,46
MgO	0,05	0,20	0,10	1,79	0,75
CaO	0,14	0,74	0,32	3,69	1,96
Na <sub>2</sub> O	5,46	2,49	4,24	3,96	4,08
K <sub>2</sub> O	4,14	7,14	4,64	2,64	4,48
TiO <sub>2</sub>	0,072	0,23	0,26	0,48	0,48

Таблица 2.

Минеральный состав, %

	Альбит	Микроклин	Кварц	Биотит	Калиевый полевой шпат	Амфи-бол шпат
СГ-1А	15-65	8-45	12-40	0-5	-----	-----
СГ-2	13-24	52-67	16,5-20	2,2-3	-----	-----
СГ-3	1-3,5	-----	28-40	-----	50-65	1,8-3,6

Примечание. Акцессорные минералы: СГ-1А – циркон, колумбит, апатит, гематит, сфалерит, галенит, флюорит, касситерит, монацит, торит, берилл, пирит; СГ-2 – мусковит, роговая обманка, магнетит, ильменит, пирит, циркон и апатит; СГ-3 – эльпидит, астрофиллит, водные силикаты титана, синхизит, циркон вторичный.

**Условия эксперимента.** Для оценки полноты вскрытия исследуемых образцов выбраны следующие процедуры разложения (навеска 100 мг):

А – в открытых системах (тефлоновые бюксы) при различном количестве кислот (мл) HF / HNO<sub>3</sub> / HClO<sub>4</sub>: А1) 5 / 1 / 0,5 и А2) 10 / 2,5 / 4 (0,05 г образца).

Б – в автоклавах: при 210 °С в течение 4-х часов на аналитической установке “Анкон АТ-2” смесью кислот 5 мл HF и 1мл HNO<sub>3</sub> в тефлоновых вкладышах, вставленных в “бомбы”; анализ в различные периоды времени: Б1) 1998-2001 гг. и Б2) 2003 г.

В – микроволновое разложение: 1) в две стадии смесью кислот 1,5 мл HF и 0,5 мл HNO<sub>3</sub> с помощью бытовой печи LG Electronics Inc; 2) смесью кислот 1,5 мл HF и 0,5 мл HNO<sub>3</sub> с добавлением 2 мл царской водки.

Г – сплавление образцов с безводным метаборатом лития (LiBO<sub>2</sub>) в стеклоуглеродных тиглях в высокочастотной индукционной печи ВЧТН-104 при 1100 °С в течение 4 минут и последующим разложением HNO<sub>3</sub>.

Д – смешанное разложение: открытое кислотное разложение в стеклоуглеродных тиглях по способу А1 с последующим доплавлением пробы (50 мг LiBO<sub>2</sub>).

Определение содержаний элементов в готовых растворах производили на квадрупольном ИСП-МС приборе PlasmaQuad PQ2<sup>+</sup> (VG Elemental, Англия), а также на ИСП-МС высокого разрешения ELEMENT 2 (Finnigan MAT, Германия) при низком и/или среднем разрешениях. Для градуирования использовали многоэлементные растворы, приготовленные на основе сертифицированных растворов (CLMS-1, 2, 4, SPEX, США). Изотопы элементов выбирали с учетом возможных влияний на их аналитический сигнал изобарных и молекулярных ионов других элементов.

**Результаты и их обсуждения.** Полнота вскрытия образцов оценивалась на основе отношений измеренных содержаний элементов к аттестованным значениям ( $S_{\text{ИСП-МС}}/C_{\text{Атт}}$ ). На рисунках 1 и 2 в качестве примера представлены графики для CO JG-3, G-2 и СГ-3. Проведенные исследования показали, что характер поведения отдельных элементов при ИСП-МС анализе различных гранитоидов может существенно отличаться. Поэтому необходимо индивидуальное рассмотрение каждого образца, но, в целом, можно сделать следующие выводы:

– При открытом разложении образцов (вариант А1) существенны занижения результатов по Zr и Hf (более 80 %), а также возможны потери (30-50 %) легких РЗЭ (рис. 2.). Однако при увеличении количества кислот (вариант А2) для отдельных образцов величины  $S_{\text{ИСП-МС}}$  по этим элементам близки к  $C_{\text{Атт}}$ .

– При микроволновом разложении возможны потери не только Zr и Hf, но также Y, Th, U и тяжелых РЗЭ. Добавление царской водки (вариант В2) не только не приводит к исправлению результатов, но и дает дополнительные потери по Cr, Y, U и особенно по Ge.

– Для автоклавного разложения занижения результатов не характерны, однако наблюдается нестабильность. Как показал опыт работы, с удлинением сроков службы вкладышей произошли существенные занижения результатов по легким РЗЭ, Zn, Rb и Sr (рис. 2).

– Способ сплавления обеспечивает наиболее полное вскрытие образцов. Недостатками являются потери некоторых летучих элементов и высокий уровень содержаний В и Li в растворах.

– Способ смешанного разложения, сочетающий открытое разложением с доплавлением осадка, обеспечивает исправление результатов анализа (в отличие от разложения в открытых системах) по Zr и Hf, но в то же время возникают дополнительные потери по V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Cs и Pb.



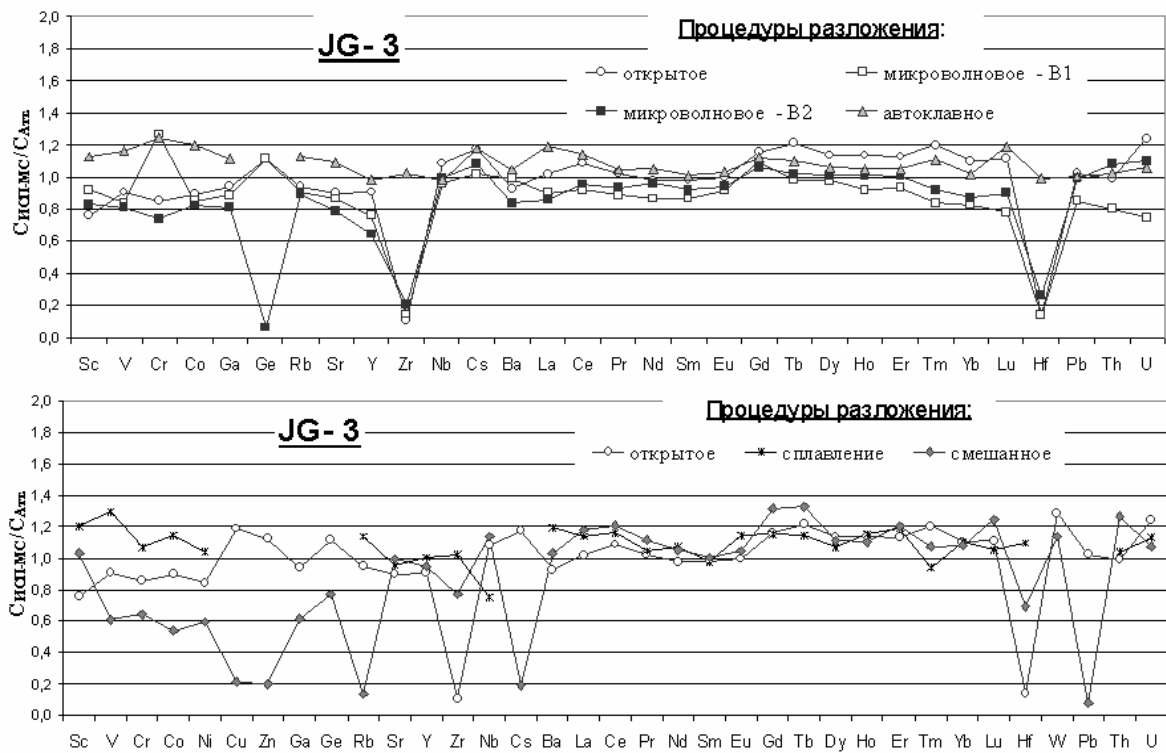


Рис. 1. Сравнение ИСП-МС результатов с аттестованными значениями при различных способах разложения.

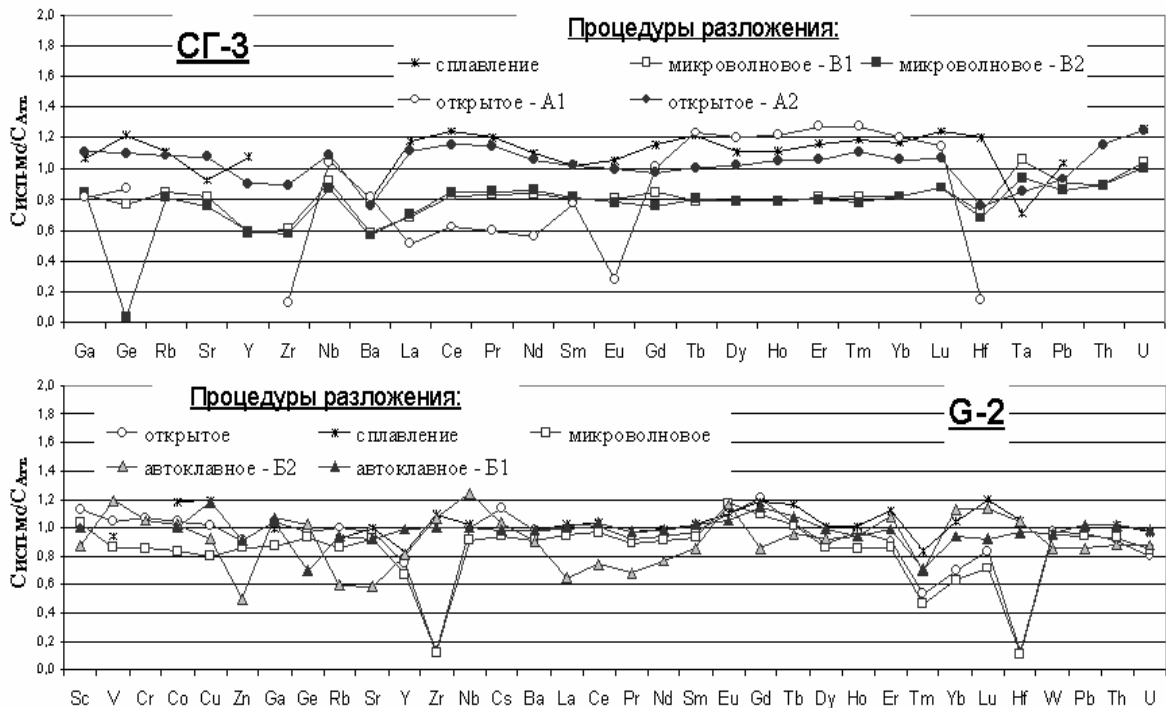


Рис. 2. Сравнение ИСП-МС результатов с аттестованными значениями при различных способах разложения.

Таким образом, при ИСП-МС определении редких элементов в гранитоидах способы разложения в открытых системах при варианте А1 и в микроволновой печи не обеспечивают правильность результатов, что связано с присутствием в образцах устойчивых трудновскрываемых минералов (циркон, гранат, магнетит, шпинель и другие). При смешанном варианте разложения (открытое с доплавлением), несмотря

на его привлекательность, связанную с уменьшением количества флюса, происходят существенные потери многих элементов. В результате он не может быть рекомендован как альтернатива традиционному способу разложения сплавлением, при котором происходит наиболее полное вскрытие гранитоидов. В ряде случаев можно использовать открытое разложение образцов в варианте А2 или автоклавное разложение (при стабильности работы используемого автоклава). Однако при этом необходимы предварительные данные по составу аксессуарных минералов в пробах гранитоидов.

## **ВЛИЯНИЕ ПРОБОПОДГОТОВКИ НА АНАЛИЗ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТОМ ПРИРОДНОМ КВАРЦЕ**

**Ю.В. Сокольникова**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Изучение геохимических особенностей распределения примесей в высокочистом природном кварце требует аналитического исследования его состава. Большой интерес представляет определение содержания К, Na, Li, Al, Ca, Mg, P, Ti и других элементов в интервале  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  %.

Важным этапом исследования является подготовка образцов перед анализом, поскольку процессы приготовления могут служить источниками загрязнения определяемыми элементами. Поэтому в работе рассматривается влияние способа подготовки к анализу природного высокочистого кварца на результаты определения низких содержаний ряда элементов.

### **Экспериментальная часть**

Объектами анализа служили образцы природного высокочистого кварца - БС и Кв-1. Местом отбора образцов БС является месторождение Бурал-Сарьдаг (Бурятия). Кв-1 – разрабатываемый стандартный образец состава кварца (СО), материал которого был отобран в пегматитовом месторождении Нарын-Кунта Ольхонского района Иркутской области.

Традиционный способ обработки геологических проб состоит из операций дробления в разнообразных дробилках и последующего истирания в мельницах (Остроумова, 1979). Для измельчения природного кварца наиболее часто используют термодробление (Методические рекомендации..., 1983). Куски кварца после отмычки нагревают в муфельной печи до температуры 800-1000 °С, а затем охлаждают при погружении в воду. После остывания растрескавшиеся куски просушивают и раздавливают под прессом или отсеивают через сита.

В данной работе Кв-1 был приготовлен двумя способами: *способ 1* – измельчение материала как геологического образца до размеров частиц меньше 80 мкм. (Анчутина, 1999), *способ 2* – подготовка с помощью термодробления с применением ультрачистой воды, отсеиванием материала через капроновые сита с выделением фракций крупностью 0,04-0,1 мм. Образцы БС готовили только термодроблением: 1-ый вариант - с охлаждением в бидистиллированной байкальской воде и раздавливанием между молибденовыми листами, 2-ой вариант – схема подготовки совпадает со способом 2 подготовки Кв-1.

В исследуемых образцах кварца были определены щелочные металлы пламенно-фотометрическим (ПФ) (СТП ИГХ-013-02, Sokolnikova et al., 2003), фосфор и титан - спектрофотометрическим (СПФ) (СТП ИГХ-014-02, Sokolnikova et al., 2003), Ca и Mg атомно-абсорбционным (АА) методами.

ПФ определение проводили на установке, собранной на основе дифракционного спектрометра ДФС-12, определение СПФ методом - на спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО, Россия), Са и Mg определяли на АА-спектрометре модели 403 (Perkin-Elmer, США). Калибровка выполнялась по водным стандартным растворам, которые готовились из солей определяемых элементов с концентрациями, соответствующими определяемому диапазону (Sokolnikova et al., 2003).

В работе использовались фтористоводородная и хлористоводородная кислоты марки ос.ч и после перегонки, а в качестве растворителя - бидистиллированная глубинная байкальская вода или ультрачистая вода, полученная с помощью системы Milli-Q (Millipore, Франция).

Образцы массой 0,5-1 г разлагали фтористоводородной кислотой в автоклавах (АНКОН-АТ-2, Россия) с нагревом 180-200 °С в течение 1 часа, а также в микроволновой печи (MULTIWAVE, Австрия) при температуре 140-170 °С за 1,5 часа. Последующее концентрирование примесей проводилось отгонкой тетрафторида кремния при выпаривании растворов в стеклоглеродных чашках.

### Обсуждение результатов

Образцы кварца КВ-1, приготовленные двумя вышеописанными способами, были проанализированы указанными методиками. Результаты определения К, Na, Li, P, Ti приведены в таблице 1. В ней также показаны средние значения, которые были рекомендованы разработчиком этого образца, и содержания, оцененные различными методами в разных лабораториях. В процессе традиционной подготовки наблюдается увеличение содержания калия в 2 раза и натрия в 4 раза. Содержания лития и титана в образце Кв-1, приготовленного разными способами, практически не отличаются, т.е. влияние крупности не сказывается на результатах определения. Содержание фосфора при различной подготовке отличается в 10 раз. Таким образом, при термодроблении и при подготовке традиционным способом заражение образца определяемыми элементами не наблюдается.

Таблица 1

Результаты определения элементов в Кв-1 после различной подготовки к анализу

Элемент	<i>Способ 1</i>						<i>Способ 2</i>	
	I				II	III	I	
	Среднее	АЭС <i>n</i> = 20	ПФ <i>n</i> = 20	СПФ <i>n</i> = 15	АЭС+конц <i>n</i> = 5	ИСП-МС-ЛА <i>n</i> = 3	ПФ <i>n</i> = 3-9	СПФ <i>n</i> = 3-6
К	< 42		18,8			11,56	9,2	
Li	<b>7,9</b>	7,8	7,5				6,8	
Na	< 37	19,0	20,6				4,8	
P	< 13	2,0		0,9		7,3		0,7
Ti	<b>12,0</b>	8,8			7,0	10,8		11,7

Результаты, выделенные **жирным** шрифтом – аттестованные значения ;

*Способ 1* – традиционная подготовка измельчением, *Способ 2* – термодробление;

I – Институт геохимии, г. Иркутск, II – Институт неорганической химии, г. Новосибирск, III – Геологическая служба Норвегии.

Таблица 2

Сравнение результатов для разных способов подготовки образцов БС

Элемент	Интервал содержаний	n	Среднее		Критерии		Отличие
			x	x*	t <sub>эсп.</sub>	t <sub>табл.</sub>	
Са	2-4,9	6	4,47	12,35	2,88	2,57	значимое
	5-10	6	7,43	11,97	2,76	2,23	значимое

Mg	2-4,9	10	3,05	3,61	0,29	2,26	незначимое
	5-10	3	9,57	9,07	0,06	2,78	незначимое
P	0,5-0,95	8	0,69	0,88	0,54	2,14	незначимое
	1-5	4	2,2	5	1,43	2,45	незначимое
K	10-20	9	13,3	12,2	0,4	2,12	незначимое
	20-80	4	70	33,3	0,53	2,78	незначимое

x – результаты, полученные без термодробления,

x\* - результаты, полученные с использованием термодробления.

Таблица 3

Результаты определения щелочных металлов в образцах кварца (Бурал-Сарьдаг) после термообработки с использованием ультрачистой воды

Элемент	концентрационный интервал	среднее	ОСКО	n
Li	Iota – standard (аттест. 0,7-1,5)	0,8	0,13	19
	0,1-0,49	0,2	0,30	11
	1,0-4,9	1,8	0,11	31
Na	Iota – standard (аттест. 0,9-1,5)	1,1	0,21	17
	1,0-4,9	3,4	0,25	35
	5,0-9,9	6,7	0,17	17
	10,0-49,9	11,5	0,10	5
K	Iota – standard (аттест. 0,7-1,5)	1,0	0,23	18
	1,0-4,9	2,5	0,37	23
	5,0-9,9	7,4	0,18	25
	10,0-49,9	13,6	0,27	7

Влияние чистоты воды, используемой при термодроблении, на результаты определения примесей (Ca, Mg, P, Na, K, Li, Rb и Cs) изучили на образцах БС, полученных без использования и с применением термодробления. Сопоставление данных представлено в таблице 2. Из таблицы следует, что кварц, подвергнутый термообработке, сорбирует Ca из байкальской воды, а заражения Mg, P, Na, K, Li, Rb и Cs не фиксируются. То есть, применение бидистиллированной байкальской воды приводит к некоторому изменению изучаемого объекта. В дальнейшем термодробление проводилось с использованием ультрачистой воды (Milli-Q). В таблице 3 представлены содержания аналитов, характерные для высокочистого природного кварца. Правильность определений Na, K и Li при анализе образцов подтверждается анализом СО Iota-standard (UNIMIN, США). Влияние крупности частиц материала после термодробления не установлено. Поскольку пределы обнаружения (ПО) рутинных методик на 1-3 порядка выше содержаний аналитов в исследуемых объектах, получение подобных результатов было достигнуто снижением ПО аналитов путем сочетания автоклавного разложения с использованием перегнанных кислот и ультрачистой воды, а также увеличением навески образцов (0,5-1 г/10-25 мл).

**Выводы.** Показано влияние способа подготовки образцов природного высокочистого кварца к анализу. Установлено, что использование различных способов подготовки приводит к отличиям в результатах определения Na и K. Термодробление с использованием усовершенствованных методик позволяет определять содержания элементов на уровне  $10^{-3}$  –  $10^{-5}$  %.

*Выражаю благодарность к. т. н., с. н. с. Васильевой И.Е. за помощь в подготовке работы.*

## Литература

- Анчутина Е.А. Аттестационные исследования стандартного образца состава кварца КВ-1. Состояние работ и перспективы //Материалы конференции молодых ученых'98 «Некоторые современные проблемы геохимии и аналитического обеспечения» Иркутск: Восточно-Сибирское книжное изд. 1999.
- Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов /Под ред. Остроумова Г.Е. М.: Недра. 1979. С. 130-160.
- Методические рекомендации по оценке качества кварцевого сырья для плавки и оптического стекловарения. М.: Всесоюзное промышленное объединение Союзкварцсамоцветы, 1983.69 с.
- СТП ИГХ-013-02 Оксид кремния и кварц. Методика выполнения измерений массовой доли калия, натрия и лития методом пламенной фотометрии.
- СТП ИГХ-014-02 Оксид кремния и кварц. Методика выполнения измерений массовой доли фосфора методом спектрофотометрии.
- Sokolnikova J.V., Vasilyeva I.E., Shabanova E.V. Analysis of impurities in highly pure quartz // Book of Abstract, 5th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials, Geoanalysis 2003, Rovaniemi, Finland, June 9-11. 2003. PO 11. P. 100.
- Sokolnikova J.V., Vasilyeva I.E., Menshikov V.I. //Spectrochimica Acta. B. 2003.V.58. P. 387-391.

## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, АЗОТА И КИСЛОРОДА В ОБРАЗЦАХ РЫБ И РАСТЕНИЙ

**П.М. Фарков**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Для определения углерода, азота и кислорода в органических веществах широко распространен метод, основанный на сжигании пробы, с последующим анализом продуктов пиролиза. Современные серийные рентгеновские спектрометры, оснащаемые синтетическими многослойными псевдокристаллами, позволяют измерять интенсивность флуоресценции элементов, начиная от углерода (иногда от бора, бериллия). В работе (Parus et. al., 2000) была показана возможность рентгенофлуоресцентного определения содержания углерода в углях и золах. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) сопоставлены с данными, полученными методом пиролиза с измерением концентрации диоксида углерода с помощью инфракрасного спектрометра. Растительные и животные материалы, помимо углерода, содержат значительные количества азота и кислорода. Содержания этих элементов интересны как сами по себе, поскольку являются основой матрицы органического вещества, так и для учета их влияния на РФА других элементов. Диапазон содержаний углерода, азота и кислорода достаточно широк, что приводит к влиянию элементов матрицы на аналитический сигнал, которое может быть учтено при одновременном измерении интенсивностей влияющих элементов.

Целью настоящей работы являлась оценка возможностей рентгенофлуоресцентного определения углерода, азота и кислорода в растительных материалах и животных тканях. Исследования проводили на примере анализа образцов рыб (цельноизмельченный гольян, мышцы окуня и омуля) и растительных материалов (лист березы (LB-1, трава смесь (Tr-1) и элодея канадская (ЕК-1)). Перечисленные объекты анализа входят в программу разработки стандартных образцов состава биологических материалов в Институте геохимии СО РАН.

Из особенностей рентгенофлуоресцентного определения С, N, и О в биоматериалах необходимо отметить следующее: длинноволновое излучение аналитических линий (диапазон длин волн 20-45 Å) и, как следствие, высокие коэффициенты поглощения и небольшие глубины проникновения рентгеновского излучения (порядка

1-3 мкм); вклад фотоэлектронов в интенсивность аналитических линий может составлять значительную долю, сопоставимую с долей возбуждения первичным излучением трубки (Pavlinisky, Dukhanin, 1994), а также недостаток стандартных образцов состава биологических материалов с аттестованными содержаниями углерода, азота и кислорода осложняет разработки методик анализа. В качестве образцов сравнения могут быть использованы реактивы аминокислот, являющиеся составными частями белков животных тканей.

Анализируемые образцы и аминокислоты прессовались в таблетки на подложке из борной кислоты при давлении 14 т. При меньшем давлении не удается получить достаточно прочные излучатели. При давлении больше 14 т происходит расслоение материала таблетки некоторых образцов. Связующие добавки не использовались, поскольку эти широко используемые вещества содержат определяемые элементы С и О. Воспроизводимость пробоподготовки составила 1,5 и 1 отн.% для углерода и кислорода, соответственно. Сравнительно высокие погрешности пробоподготовки обусловлены, по-видимому, неровностями поверхности излучателей и ее влиянием на интенсивность аналитических линий определяемых элементов.

Измерение интенсивностей линий углерода и кислорода проводилось на рентгеновском спектрометре ARL 9800, установленного на ЗАО «Кремний» в г.Шелехове. Условия возбуждения: рентгеновская трубка с Rh-анодом и толщиной бериллиевого окна 75 мкм; монохроматоры AX16 для С, AX09 для N и AX06 для О; напряжение 30 кВ, ток 80 мА для С и О и 100 мА для N; коллиматор с расходимостью 2,60° для С и N и 0,60° для О.

Для аминокислот и анализируемых материалов были оценены вклады эффектов первичной и вторичной флуоресценции и эффекта возбуждения фотоэлектронами в интенсивность аналитических линий. Вклад эффекта возбуждения фотоэлектронами оценивали по выражениям работ (Pavlinisky, Dukhanin, 1994). Для всех элементов вклад вторичной флуоресценции невелик, вследствие очень малых выходов флуоресценции. Вклад фотоэлектронов максимален для углерода и уменьшается с увеличением атомного номера элемента и составляет величину порядка 40 % для С, 12 % для N и 5 % для О. Несмотря на значительный эффект возбуждения фотоэлектронами, поправочные коэффициенты, рассчитанные с учетом и без учета фотоэлектронов, отличаются на величину порядка 1-1,5 отн.%.

Для оценки содержаний определяемых элементов в анализируемых образцах мы рассматривали следующие уравнения:

$$C_i = a_0 + a_1 I_i \quad (1)$$

$$C_i = a_0 + a_1 (I_i k_{phi}) \quad (2)$$

$$C_i = a_0 + a_1 I_i + \sum a_j I_j, \quad (3)$$

где  $I_i$  – интенсивность определяемого элемента, а  $I_j$  – интенсивность влияющих элементов. Уравнение (1) описывает простую линейную регрессию. В уравнении (2) интенсивность исправляется на поправочный коэффициент, учитывающий различие поглощающих характеристик пробы и образца сравнения. Выражение (3) представляет уравнение множественной регрессии с дополнительными членами, учитывающими влияние определяемых элементов друг на друга. Коэффициенты для уравнений определяли по результатам измерений образцов аминокислот.

Концентрации углерода и азота, определенные с помощью РФА, сравнивали с результатами контрольного метода, основанного на пиролизе пробы в кислороде с

последующим газохроматографическим разделением продуктов пиролиза (ГХ) на анализаторе фирмы «Карло Эрба» модель 1108. Содержания кислорода сравнивались с содержаниями, вычисленными как остаток суммы остальных элементов. В таблице представлены результаты определения содержаний углерода, азота и кислорода в пробах рыб и растительных материалов, полученные при использовании выражений (1)-(3). Для каждого выражения дается стандартное отклонение определения содержания градуировочной зависимости ( $S_0$ ).

Вклад эффекта возбуждения фотоэлектронами в интенсивность аналитической линии увеличивается с уменьшением атомного номера и составляет 40 % для углерода. Однако, учет этого эффекта в расчетах поправочных коэффициентов не приводит к существенному изменению их значений. Оценены способы прямого внешнего стандарта, с поправкой на поглощение и уравнение множественной регрессии для расчета содержаний элементов в образцах рыб и растительных материалов. Наиболее близкие результаты к данным метода сравнения (ГХ) получены при использовании способа множественной регрессии. Относительное стандартное отклонение определений содержаний элементов в анализируемых образцах составило порядка 1-2 %, при вариации концентраций в диапазоне 10-50 %, а для содержаний азота в растительных образцах 1-2 % составляет 25 %, что согласуется с результатами, полученными в работе (Parus et. al., 2000). Несмотря на несколько худшую точность, по сравнению с методом газовой хроматографии, метод рентгенофлуоресцентного анализа может использоваться для определения углерода, азота и кислорода в образцах растительного и животного происхождения. Материалы аминокислот могут быть рекомендованы в качестве образцов сравнения при определении содержаний углерода, азота и кислорода в образцах рыб и растений.

Таблица

Результаты определения С, N и O в анализируемых образцах, тремя способами

Способ	$S_0$	окунь	гольян.	омуль	LB-1	Tr-1	EK-1
Углерод							
(1)	0,48	42,6±0,4	44,5±0,7	41,7±0,4	47,8±0,7	41,2±0,6	34,2±0,5
(2)	0,75	55,8±0,8	62,5±1,0	57,3±0,9	52,3±0,8	48,7±0,8	40,2±0,0,7
(3)	0,25	47,4±0,4	49,5±0,8	46,9±0,4	48,0±0,7	41,9±0,5	35,9±0,5
ГХ	-	47,8±0,3	47,2±0,2	47,7±0,5	47,3±0,2	43,0±0,4	34,8±0,2
Кислород							
(1)	1,09	23,2±0,6	22,5±0,7	22,9±0,6	37,8±1,0	43,3±1,0	46,5±1,1
(2)	0,74	20,3±0,4	19,3±0,5	19,8±0,4	40,2±0,8	47,7±0,9	52,1±1,0
(3)	0,23	30,6±0,4	29,9±0,4	30,9±0,4	36,3±0,5	42,7±0,6	48,0±0,8
100- $\sum C_i$	-	28,1	28,1	28,0	41,9	45,0	54,0
Азот							
(1)	1,38	11,1±0,3	10,4±0,2	13,0±0,3	2,8±0,9	3,5±1,0	3,0±0,9
(2)	1,00	15,3±0,5	10,2±0,4	14,5±0,4	0,8±0,6	1,6±0,6	1,2±0,6
(3)	0,4	14,2±0,2	10,9±0,2	13,4±0,2	1,8±0,4	2,3±0,5	2,6±0,5
ГХ	-	14,3±0,2	11,2±0,1	13,7±0,2	1,5±0,3	2,2±0,3	2,0±0,3

*Литература*

Parus J., Kierzek J., Malozewska-Bucko B. // X-ray spectrometry. 2000. V.29. № 2. P.192-195.  
Pavlinsky G.V., Dukhanin A.Yu // X-ray spectrometry. 1994. V.23. № 5 P.221-226.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	3
----------------	---

### ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ, МЕТАМОРФИЧЕСКИХ И ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

<i>Алфимова Н.А., Матреничев В.А.</i> Высококалиевые коры выветривания Балтийского щита и их связь с вулканизмом.....	4
<i>Байкин Д.Н.</i> Позднемезозойский-кайнозойский магматизм Тунгуйско-Хилокского сектора Западно-Забайкальской рифтовой области (этапы формирования, типы ассоциаций, вещественная эволюция).....	7
<i>Будяк А.Е., Матель Н.Л., Федоров А.М.</i> Сравнительный анализ геохимии двух подобных стратиформных рудных месторождений Бодайбинского района (Сухой Лог и голец Высочайший).....	11
<i>Бузлукова Л.В.</i> Геохимия гранулитов из ксенолитов кимберлитовых трубок (Якутия).....	14
<i>Вещева С.В.</i> Геохимические особенности терригенных отложений южного обрамления Сибири, как отражение составов пород источника сноса.....	17
<i>Волкова М. Г.</i> Геохимические особенности габброидов Южного Прибайкалья.....	19
<i>Дмитриева Н.В.</i> Метатерригенные породы Арзыбейского террейна (литология, геохимия, источник сноса).....	23
<i>Елизарова М.В.</i> Редкоземельная характеристика габброидов Кручининского комплекса Восточного Забайкалья.....	25
<i>Кошкарёв Д.А., Заравняев В.А.</i> Геохимические особенности метасоматизированных и осадочных пород – как критерии для поисков «слепых» кимберлитовых тел (юг Сибирской платформы).....	29
<i>Матреничев В.А., Богомолов Е.С.</i> Изотопный возраст кислых вулканитов Большезерской структуры (Западная Карелия).....	31
<i>Радомская Т.А.</i> Минералогическая зональность на Кингашском платиноидно-медно-никелевом месторождении.....	33
<i>Скублов С.Г.</i> Геохимия редкоземельных элементов в метаморфических минералах: зональное распределение и связь с параметрами метаморфизма.....	36
<i>Слуцкер Е.А.</i> Геохимические особенности гнейсов малоиретской свиты Онежского зеленокаменного пояса.....	38
<i>Татарников С.А., Житова Н.Н.</i> Источники вещества палингенных и внутриплитных гранитоидных комплексов Аргунского террейна Восточного Забайкалья по данным Pb-Pb метода.....	41
<i>Федоров А.М., Будяк А.Е.</i> Нетрадиционные типы кварцевого сырья как источник расширения минерально-сырьевой базы особо чистого кварца России.....	44
<i>Чернышов Р.А.</i> Геохимическая специфика базитов Накынского кимберлитового поля.....	47
<i>Чокан В.М.</i> Взаимоотношения алюмосиликатов лития в редкометальных пегматитах Восточного Саяна и моделирование полей их устойчивости в системе $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ .....	50
<i>Яковлев Д.А.</i> К вопросу классификации гранатов из кимберлитов.....	53



## ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

<i>Андреева И.О.</i> Микроэлементы в лесообразующих породах и кустарниках Приольхонья.....	58
<i>Верхозина Е.В.</i> Биогеохимический цикл железа и марганца в донных осадках озера Байкал.....	60
<i>Кострова С.С.</i> Новый способ выделения створок диатомовых водорослей из донных отложений.....	62
<i>Костюковская А.О.</i> Сохранность диатомовых водорослей в верхнем слое отложений оз. Байкал.....	65
<i>Максименко С.Ю., Земская Т.И.</i> Изучение структуры бактериопланктона методом гибридизации <i>in situ</i> (FISH) в районе приповерхностного залегания газовых гидратов оз. Байкал (март 2003 г.).....	69
<i>Сайбаталова Е.В.</i> Роль пробоотбора при анализе химического состава оз. Байкал.....	70
<i>Шергина О. В., Игнатьева О. В.</i> Аспекты биогеохимического накопления элементов в системе «почва-растение» в условиях промышленного города.....	73
<i>Ясеновский А.А.</i> Радоновая и тепловая активность разломов БРЗ (Тункинская, Баргузинская впадины), их экологическое влияние.....	75

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ

<i>Бабкин Д.Н.</i> Механизмы процессов поглощения примесей ртути кадмия растущими кристаллами галенита по данным спектроскопии поверхности и термической атомно-абсорбционной спектроскопии.....	118
<i>Богданова И.А.</i> Применение комплекса аналитических методов для исследования соединений со специфическим составом на примере CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub> .....	123
<i>Коптева А.В.</i> Создание базы термодинамических данных углеводородов (включая биомолекулы) ее адаптация к программному комплексу селектор-W.....	127
<i>Липко С.В.</i> Изучение фазового и химического состава поверхностных фаз на частицах дисперсного алюминия.....	133
<i>Печерская С.Г.</i> Влияние механоактивации на параметры твердофазного синтеза бериллиевого индиалита.....	137

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГЕОХИМИИ

<i>Анчутина Е.А., Петров Л.Л., Персикова Л.А., Суслопарова В.Е., Шибанов В.А.</i> Аттестационные исследования трех растительных стандартных .....	141
<i>Воронова И.Ю., Пройдакова О.А., Меньшиков В.И.</i> исследование экстракционных свойств новых фосфорорганических соединений.....	146
<i>Мысовская И.Н., Смирнова Е.В., Пахомова Н.Н., Петров Л.Л.</i> Масс- спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой анализ гранитоидов: различные способы разложения образцов состава.....	150
<i>Сокольникова Ю.В.</i> Влияние пробоподготовки на анализ примесей в высококочистом природном кварце.....	155
<i>Фарков П.М.</i> Рентгенофлуорисцентное определение углерода, азота и кислорода в образцах рыб и растений.....	159

## **СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ**

Материалы научной конференции молодых ученых ИНЦ СО РАН  
(Иркутск, 20-23 апреля 2004 г.).

Технический редактор *А.И. Шеховцов*  
Компьютерная верстка *А.В. Модонова*

Лицензия ИД № 05125 от 28.06.2001 г.  
Подписано в печать 19.04.2004 г. Формат 60x90/8.  
Гарнитура Times New Roman. Бумага Ballet. Печать офсетная.  
Уч.-изд.л. 11,2. Усл. печ.л. 12,9. Тираж 150 экз.  
Заказ 271.

Издательство Института географии СО РАН  
664033, Иркутск, ул. Улан-баторская, 1