

ВОПРОСЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Научный журнал

№ 2 (16)

2018

Редакционная коллегия

А. П. Хоменко – главный редактор, д. т. н., профессор, ректор ИрГУПС, Иркутск;
Е. М. Лыткина – зам. Главного редактора, к. т. н., доцент, ИрГУПС, Иркутск
С. А. Ишанов – д. ф.-м. н., доцент, БФУ им. И. Канта, Калининград;
В. М. Григорьев – д. ф.-м. н., член-корр. РАН, ИСЗФ СО РАН, Иркутск;
М. Р. Бакланов – д. х. н., Международный центр микроэлектроники, Лювен, Бельгия;
Н. М. Буднев – д. ф.-м. н., с. н. с., ИГУ, Иркутск;
Г. Я. Смольков – д. т. н., профессор, ИСЗФ СО РАН, Иркутск;
В. И. Белоконь – д. ф.-м. н., профессор, ДВФУ, Владивосток;
О. А. Букин – д. ф.-м. н., профессор, МГУ им. адм. Г. И. Невельского, Владивосток;
В. Ф. Лосев – д. ф.-м. н., профессор, ИСЭ СО РАН, Томск;
Л. Д. Михеев – к. ф.-м. н., ФИАН, Москва;
Б. П. Адуев – д. ф.-м. н., профессор, ИУХМ, Кемерово;
Б. И. Кидяров – д. ф.-м. н., с. н. с., ИФП им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск;
В. М. Лисицын – д. ф.-м. н., профессор, НИТПУ, Томск;
Е. Ф. Мартынович – д. ф.-м. н., профессор, ИЛФ СО РАН, Иркутск;
О. В. Кузьмин – д. ф.-м. н., профессор, ИМЭИ ИГУ, Иркутск;

Редакционный совет

Н. А. Корчевин – д. х. н., профессор, ИрГУПС, Иркутск;
М. А. Никитин – д. ф.-м. н., профессор, БФУ им. И. Канта, Калининград;
В. В. Демьянов – д. т. н., доцент, ИрГУПС, Иркутск;
Г. В. Попов – д. ф.-м. н., профессор, ИрГУПС, Иркутск;
А. П. Кузьменко – д. ф.-м. н., профессор, ЮЗГУ, Курск;
В. И. Барышников – д. ф.-м. н., профессор, ИрГУПС, Иркутск;
Ю. А. Давыденко – к. т. н., ИЗК СО РАН, Иркутск;
А. Е. Будяк – к. г.-м. н., Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск;
А. В. Паршин – к. г.-м. н., Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск;
Н. Т. Афанасьев – д. ф.-м. н., профессор, ИГУ, Иркутск;
В. В. Криштоп – д. ф.-м. н., профессор, ДВГУПС, Хабаровск;
В. Ю. Яковлев – д. ф.-м. н., профессор, НИТПУ, Томск;
В. И. Иванов – д. ф.-м. н., профессор, ДВГУПС, Хабаровск

Ответственный за выпуск Е. М. Лыткина

Дизайн обложки: В. В. Гасельник

Макет издания и компьютерная верстка: Е. М. Лыткина, Н. Е. Кильдишева

Уважаемые читатели!

Напоминаем вам, что журнал публикует статьи по следующим направлениям.

Отрасли науки:

01.00.00 – «Физико-математические науки»,

05.00.00 – «Технические науки», в том числе группа специальностей

05.11.00 – «Приборостроение, метрология и информационно-измерительные приборы и системы»

25.00.00 – «Науки о земле».

Редакция приглашает вас к участию в последующих номерах издания в качестве авторов, рекламодателей и читателей. К публикации в журнале принимаются статьи ученых, аспирантов и студентов, занимающихся научно-исследовательской деятельностью.

Электронный вариант журнала можно найти на сайте Иркутского государственного университета путей сообщения <http://irgups.ru>, а также в ЭБС издательства «Лань» по адресу <http://e.lanbook.com>. Аннотации статей на двух языках можно найти на сайте РИНЦ http://elibrary.ru/title_about.asp?id=51245.

Адрес редакции: 664074, г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15

E-mail: v.estestvozn@gmail.com

Журнал издается с 2013 г.

Периодичность – 4 раза в год.

Учредитель: Иркутский государственный университет путей сообщения

СОДЕРЖАНИЕ

ДЛЯ АВТОРОВ 6

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

<i>Ю. Ю. Алентьев</i> Влияние открытой разработки нерудных полезных ископаемых на изменение химического состава поверхностных вод.....	9
<i>Д.А. Бельков, Ю.В. Носкова, Н.Н. Ильина</i> Изотопно-геохимические особенности гранитоидов олекминского комплекса и метаморфических пород иргаинской свиты восточного Забайкалья.....	13
<i>Г. Д. Волкова, Е. В. Юткина, А. А. Носова, Л. В. Сазонова, А. Г. Латцевич, О. Ф. Кузьменкова</i> Ксенолиты метаморфитов из щелочных вулканитов уваровичей (припятский прогиб): минералого-геохимические особенности и Р-Т условия образования.....	18
<i>П. П. Грицко, В. И. Гребенищикова</i> О распределении радиоцезия в почвах и урбаноземах города Иркутска и прилегающей территории.....	25
<i>В.А. Даниловская, Э.В. Сокол, Н.С. Карманов, С.Н. Кох, А.С. Девятярова, В.В. Шарыгин, Е.Н. Нигматулина</i> Высокотемпературные окисульфиды Са и Fe: первая находка в природе.....	32
<i>М.А. Живетьев, И.М. Романова</i> Биоинформационный анализ в экологии хвойных и травянистых растений.....	37
<i>Д.В. Иванов, А.В. Толстов, В.В. Иванов</i> Геохимические поиски месторождений алмазов в пределах Алакит-Мархинского кимберлитового поля.....	44
<i>А. В. Карпов, А. Г. Владимиров, О. Л. Гаськова, Е. Н. Мороз</i> Геохимические тенденции и главные факторы перераспределения урана в системе «урановые месторождения – подземный (речной) сток – соленое озеро».....	48
<i>С. А. Ковалёва, С. И. Костровицкий</i> Петрохимия кимберлитов Куойкского поля.....	53
<i>О.Л. Качор, Н.В. Чайка, М.А. Панина</i> Результаты мониторинга сельскохозяйственных и селитебных земель территории МО «г. Свирск» после ликвидации очага мышьяковского загрязнения.....	58
<i>Н.Ю. Кузьминская, И.С. Капустина, Е.В. Терская</i> Тяжелые металлы и металлоиды в почвах города Серпухова.....	62
<i>Н. М. Лебедева, А. А. Носова, А. В. Каргин, Л. В. Сазонова, Я. С. Тихомирова, Е. В. Пересецкая</i> Эволюция кимберлитового расплава трубки им. В. Гриба, на примере изучения полиминеральных включений в мегакристах граната.....	68
<i>А.С. Макшаков, Р.Г. Кравцова, Л.А. Павлова</i> Самородное золото эпитеермального месторождения Кварцевая сопка (северное Приохотье).....	75
<i>Ю. В. Носкова, С. А. Сасим, Д. А. Бельков, Ю. С. Андреева</i> Литогеохимические характеристики и геодинамическая типизация метаосадочных пород янканского террейна монголо-охотского орогенного пояса.....	82
<i>Нгуен Ван Луен</i> Химический состав водных вытяжек из донных отложений рек в междуречье рек Гам и Кау (Вьетнам).....	89
<i>А. В. Ощепкова, В. А. Бычинский, К. В. Чудненко</i> Расчет термодинамических свойств слоистых силикатов методом физико-химического моделирования.....	93
<i>С. Н. Просекин, Л. М. Филимонова, В. А. Бычинский</i> Оценка воздействия алюминиевых производств на окружающую среду с помощью ГИС и ФХМ.....	98

Б. Ю. Сарыг-оол, И. Н. Мягкая, Е. В. Лазарева Экспериментальное исследование форм нахождения аи после сорбции из раствора на гидроксидах Fe(III) и гуминовых кислотах.....104

А. С. Тарасюк Особенности вещественного состава сиенитов Сайбарского массива...109

С. А. Устинов, В. А. Петров, В. В. Полуэктов, В. Ю. Прокофьев Реконструкция пространственно-временной связи между деформациями горных пород и физико-химическими параметрами гидротермального процесса.....115

А. А. Соловьев Применение ГГИС Micromine геометризации и анализа точности подсчёта запасов (на примере золоторудного месторождения «Ожерелье»).....122

Н.В. Шептякова Геохимические индикаторы различий пегматоидных гранитов и лейкогранитов коллизионного и внутриплитного этапов развития магматизма Ольхонского региона (Прибайкалье).....129

ФОРМА АВТОРСКОГО ДОГОВОРА 109

ФОРМА АНКЕТЫ АВТОРОВ 110

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЬИ 111

ДЛЯ АВТОРОВ

Уважаемые коллеги!

Мы приглашаем вас к участию в нашем журнале в качестве авторов, рекламодателей и читателей и сообщаем требования к оформлению статей, принимаемых к публикации

1. Рукопись статьи представляется в редакцию журнала в электронном виде по адресу v.estestvozn@gmail.com и распечатанной в двух экземплярах с подписью авторов на последней странице по адресу: 664074, г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15, Иркутский государственный университет путей сообщения, кафедра «Математика», каб. Г308.

2. К статье необходимо приложить анкету авторов, отзыв, авторский договор и экспертное заключение (2 экз.) о возможности опубликования статьи в открытой печати. В связи с новыми требованиями ВАК размер аннотации должен быть не менее 180 символов и не более 320.

3. Не допускается направление в редакцию статей, уже публиковавшихся или посланных на публикацию в другие журналы.

4. Автор принимает на себя обязательства в том, что текст статьи является окончательным вариантом, содержит достоверные сведения, касающиеся результатов исследования, и не требует доработок.

5. Рецензирование статей осуществляется редколлегией журнала с привлечением ведущих специалистов в соответствующей области знаний. Решение об опубликовании принимается редакцией на основании рецензий.

6. В случае отклонения статьи редакция направляет автору мотивированный отказ в публикации.

7. Не принятые к опубликованию рукописи не возвращаются.

8. Статьи публикуются бесплатно. Выплата авторских гонораров не предусматривается.

9. Рекомендуемый объем – до 8 страниц. Статьи объемом более 8 страниц могут быть приняты к печати только с разрешения главного редактора.

10. **Текст статьи предоставляется в виде файла с расширением *.doc** – документа, созданного средствами Microsoft Word 97–2003, и распечатки на стандартных листах формата А4 (210×297 мм), заверенной подписями авторов.

11. **Первая страница** рукописи кроме текста должна содержать индекс статьи по УДК (проставляется в левом верхнем углу первого листа), фамилии и инициалы авторов, название статьи. Над фамилиями ставится номер ссылки, по которой после ключевых слов и до основного текста статьи указываются ученая степень, ученое звание, должность, место работы каждого автора и e-mail. Если работа выполнена при финансовой поддержке какого-либо гранта, то ссылка на него дается в виде маркируемой символом * сноски к названию статьи. Аннотация и ключевые слова на русском языке оформляются по образцу. Инициалы и фамилии авторов, название статьи, аннотация и ключевые слова на английском языке размещаются после текста статьи.

Статьи, оформленные с нарушением настоящих требований, к рассмотрению не принимаются.

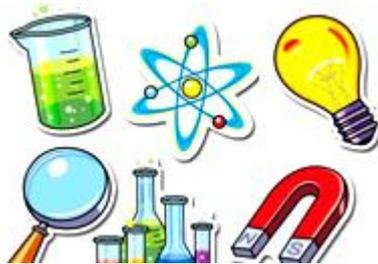
По вопросам публикации статей обращаться:

664074, Иркутск, ул. Чернышевского, 15,
Иркутский государственный университет путей сообщения,
кафедра «Математика», каб. Г308,
Лыткиной Елене Михайловне.

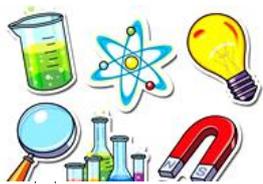
Телефон: **(8-3952) 63-83-10 (доп. 0-263).**
E-mail: v.estestvozn@gmail.com.

Форму авторского договора и пример оформления статьи можно посмотреть в конце журнала.

НАУКИ О ЗЕМЛЕ



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



УДК 556.314

Ю. Ю. Алентьев^{^1}

ВЛИЯНИЕ ОТКРЫТОЙ РАЗРАБОТКИ НЕРУДНЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ НА ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Аннотация. В работе рассмотрены факторы антропогенного воздействия на окружающую среду, связанные с открытой разработкой полезных ископаемых. Исследованы изменения состава химического состава поверхностных вод в районах открытой разработки нерудных полезных ископаемых.

Ключевые слова: антропогенное воздействие, поверхностные воды, подземные воды, открытая разработка, нерудные полезные ископаемые, химический состав.

Об авторе:

^{^1} Гидрогеолог 2 кат, АО «Центральное ПГО», Москва, e-mail: alentev49@mail.ru

YU. YU. Alentiev

INFLUENCE OF THE OPEN DEVELOPMENT FRIABLE BUILDING USEFUL FOSSILIZED ON CHANGE THE CHEMICAL COMPOSITION OF SURRFACE WATER

Abstract. In work are considered main factors of anthropogenic influence on surrounding ambience connected with open development useful fossilized. The Touched questions of the change the chemical composition of surrface water in region of the open development not ore useful fossilized.

Keywords: the anthropogenic influence, surrface water, underground water, opening development, non-metalic useful fossilized, chemical composition, Clarke contents.

На сегодняшний день объем добычи нерудных полезных ископаемых (ПИ) сопоставим, а зачастую превышает объемы добычи рудных ПИ. Не менее 90 % добываемых нерудных ПИ приходится на строительные материалы, из которых основной объем составляют песок и щебень. Особенность добычи нерудных ПИ заключается в том, что они разрабатываются открытым способом. Способ добычи обусловлен двумя основными причинами: неглубокое залегание данных полезных ископаемых и невысокая стоимость, которая делает не рентабельной их подземную разработку данных ископаемых [1].

Принято выделять следующие основные факторы негативного воздействия открытой разработки нерудных полезных ископаемых на окружающую среду:

- загрязнение атмосферного воздуха пылью и газами горно-транспортных механизмов;
- загрязнение земель выбросами работающих горно-транспортных механизмов;
- акустическое воздействие от работы карьерной техники;
- нарушение полноты извлечения ПИ;
- изменение рельефа территории, с последующим изменением гидрогеологических и гидрологических условий территории размещения карьеров;
- загрязнение поверхностных и подземных вод [2].

По загрязнению поверхностных и подземных вод при составлении экологических обоснований открытой разработки нерудных полезных ископаемых оцениваются и контролируются, в первую очередь, загрязнения нефтепродуктами, хозяйственно-бытовыми стоками, реже веществами, содержащимися в выбросах отработанных газов, и, крайне редко, эле-

ментами и соединениями, содержащимися в добываемых строительных материалах. Однако изменение химического состава природных вод по содержанию редкоземельных элементов, присутствующих в добываемом сырье не оценивается. С этой целью в таблице 1 приведены величины содержаний химических элементов в р. Москва (в районе расположения карьера по добычи песка) [3, 4, 5]. В таблице 2 приводятся данные по содержанию макро- и микрокомпонентов в пруду (рис. 1), образованному на дне карьера по добыче песка, средние содержания в осадках и содержания в осадках по Московской области за 30.10.2017.

Таблица 1

Содержание макро- и микрокомпонентов в реке Москва и кларковое содержание в речных водах

Обозначение	Кларк в речных водах мг/л	Содержание в реке Москва 24.10.2017
Na	5	8,8989
Mg	2,9	13,1069
Ca	12	57,2396
Mn	0,01	0,008
Fe	0,04	0,1176
Cu	0,007	0,00148
Ni	0,0025	0,00000
Al	0,16	0,0161
B	0,02	0,0139
Sr	0,05	0,1388
La	0,00005	0,00000
Ce	0,00008	0,000067
Pr	0,000007	0,00000
Nd	0,00004	0,000024
Sm	0,000008	0,00000
Gd	0,000008	0,00000
Dy	0,000005	0,00000
U	0,0005	0,00059

Таблица 2

Содержание макро- и микрокомпонентов

Химический элемент	Ср. сод. в осадках	Осадки 30.10.2017	Дно карьера 24.10.17
Натрий	0,48	2,15	3,15
Магний	0,33	0,12	3,20
Кальций	2,21	3,73	36,10
Марганец	0,017	0,013	0,0067
Железо	0,050	0,097	0,15
Медь	0,0028	0,0033	0,0013
Никель	0,00098	0,00029	0,0000
Алюминий	0,0054	0,021	0,2023
Бор	0,01025	0,0025	0,0074
Стронций	0,00852	0,0036	0,09
Лантан	0,00002	0,00005	0,00027
Церий	0,00005	0,00008	0,00076
Празеодим	0,00001	0,00001	0,00006
Неодим	0,00001	0,00005	0,00031
Самарий	0,00000	0,00001	0,000043

Продолжение таблицы 2

Химический элемент	Ср. сод. в осадках	Осадки 30.10.2017	Дно карьера 24.10.17
Гадолиний	0,00000	0,00001	0,000043
Диспрозий	0,00000	0,00001	0,00002
Уран	0,00000	0,00000	0,00089

На рисунке 2 представлен схематичный геологический разрез территории расположения карьера.



Рис. 1. Пруд на дне карьера, вид с борта

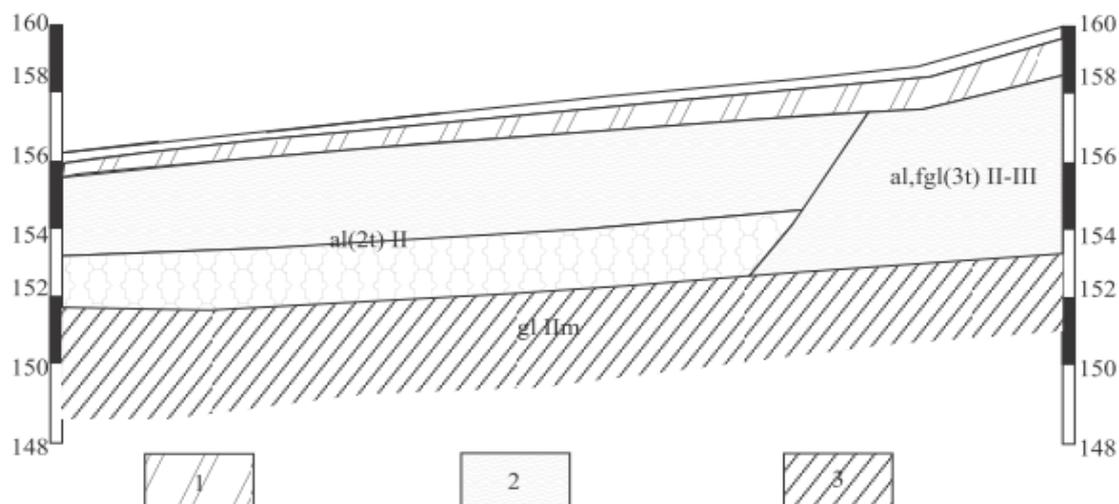


Рис. 2. Схематичный разрез территории карьера

al(2t) I – аллювиальные отложения II надпойменной террасы; **al, fgl(3t) II-III** – аллювиально-флювиогляциальные отложения III надпойменной террасы; **gl II m** – морена московского оледенения. 1 - супесь; 2 - песок; 3 - суглинок

Глубина исследуемого пруда составляет в среднем до 3 метров. Основной источник питания – атмосферные осадки. Корреляционная связь оценивалась с помощью коэффициента корреляции, рассчитанного методом Пирсона. Согласно величинам коэффициента корреляции: (табл. 3), следует, что содержание макрокомпонентов в осадках и в пруде на дне карьера взаимосвязано с их концентрацией в водном растворе.

Таблица 3

Схема оценки корреляционной связи по коэффициенту корреляции

Значение коэффициента корреляции	Сила связи
от ±1 до ± 0.7	Сильная
От ±0.69 до ±0.3	Средняя
От ±0.29 до 0.01	Слабая
0.0	Отсутствует

На основании данных, приведенных в таблицах 1 и 2, по формуле (1), предложенной В. М. Вернадским, вычисляем кларк концентрации

$$(KK): KK=Ci/K (1),$$

где: KK – кларк концентрации, K – кларк содержания, Ci – содержание в объекте.

Кларки концентрации для осадков и пруда приведены в виде геохимического спектра на рисунке 3.

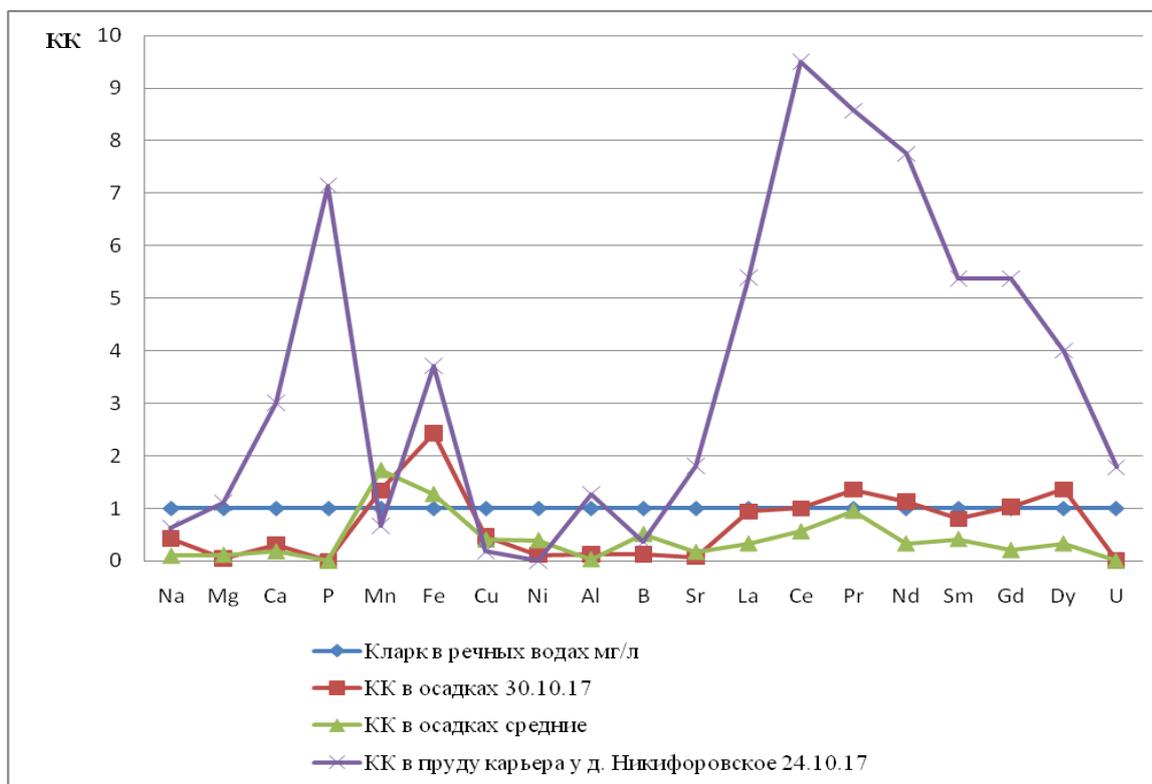


Рис. 3. Геохимический спектр

Кларк видно из геохимического спектра, вода пруда, расположенного на дне карьера, имеет превышения над

кларковым содержанием более чем в 5 раз по фосфору, лантану, церию, празеодиму, неодиму, самарию, гадолинию. Данные элементы характерны для минералов редких земель, таких как: монацит, самарскит, гадолинит. Однако содержание данных компонентов не превышает предельно допустимых концентраций для вод, используемых для централизованного водоснабжения, приведенных в нормативных документах (ГН 2.1.51315-03 и СанПиН 2.1.4 1047-01). Единственным, среди исследуемых компонентов в водах пруда, значения которого находятся на грани предельно допустимой концентрации, является алюминий.

Из приведенных выше данных можно сделать вывод, что при разведке и оценке запасов строительных песков (особенно аллювиального происхождения) необходимо более детальное исследование минералогического состава для выявления повышенных концентраций редкоземельных минералов. Поскольку на сегодняшний день при оценке запасов песков, в первую очередь, оценивается гранулометрический состав, исследование минералогического состава носит формальный характер.

Библиографический список

1. Проблемы экологии при добыче нерудных строительных материалов в России / Г. С. Курчин, Е. П. Волков, Е. В. Зайцева, А. К. Кирсанов // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6. – С. 1.
2. Воздействие разработки месторождений по добыче общераспространенных полезных ископаемых на окружающую природную среду / Н. В. Назаренко, А. Н. Петин, Т. Н. Фурманова // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. <https://science-education.ru/ru/article/view?id=7401>
3. Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии / В. В. Гордеев. – М. : Наука, 1983. – 160 с.
4. Крайнов С. Р. Основы геохимии подземных вод / С. Р. Крайнов, В. М. Швец. - М. : Недра, 1980. – 295 с.
5. Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза / С. Л. Шварцев. - М. : Недра, 1978. – 287 с.



УДК 550.4: 552.3

Д.А. Бельков¹, Ю.В. Носкова², Н.Н. Ильина³

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГРАНИТОИДОВ ОЛЕКМИНСКОГО КОМПЛЕКСА И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД ИРГАИНСКОЙ СВИТЫ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ*

Аннотация. Показано, что гранитоиды олекминского комплекса, формировавшиеся вдоль окраины Западно-Станового террейна Монголо-Охотского пояса в палеозойское время, связаны с субдукционной геодинамической обстановкой. Изотопные Sm-Nd характеристики гранитов соответствуют таковым для неопротерозойской коры Центрально-Азиатского орогенного пояса. Изотопно-геохимические характеристики метаморфических пород иргаинской свиты свидетельствуют о том, что их осадочный протолит накапливался в обстановке активной континентальной окраины, но он не мог служить единственным источником для формирования гранитоидов олекминского комплекса.

Ключевые слова: олекминский гранитоидный комплекс, изотопия, иргаинская свита, Восточное Забайкалье.

Об авторах:

¹ Аспирант, инженер-исследователь, ИГХ СО РАН, Иркутск, denis.belkov.geo-fak@yandex.ru

² Младший научный сотрудник, ИГХ СО РАН, Иркутск, j.noskova@igc.irk.ru

³ Ведущий инженер, ИГХ СО РАН, Иркутск, ilynanat@mail.ru

D.A. Belkov, Y.V. Noskova, N.N. Ilyina

ISOTOPE-GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE OLEKMA COMPLEX GRANITOIDS AND METAMORPHIC ROCKS OF THE IRGAIN SUITE OF EASTERN TRANSBAIKALIA

Abstract. Paleozoic granitoids of the Olekma complex in Eastern Transbaikalia formed along margin of the West-Stanovoy terrane within Mongol-Okhotsk orogenic belt at subduction-related geodynamic setting. Sm-Nd isotope characteristics of the granites indicate participation of the Neoproterozoic crust of the Central Asian orogenic belt in their petrogenesis. Isotope and geochemical features of the Irgain suite metamorphic rocks point at sedimentation of their protoliths in active continental margin setting. The Irgain suite metamorphic rocks cannot represent a single source for the Olekma complex granitoids.

Keywords: Olekma granitoid complex, isotopes, Irgain suite, Eastern Transbaikalia.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту XI.129.1. (0350-2016-0028) и при финансовой поддержке грантов РФФИ (18-05-00840, 18-35-00425).

Введение

В последнее время заметно возросло количество исследований, посвященных проблеме геодинамического моделирования процессов, которые протекали в палеозое в Центрально-Азиатском складчатом поясе в целом и в пределах Монголо-Охотского пояса (МОП) в частности, например [1]. Однако, до настоящего момента остаются нерассмотренными многие актуальные проблемы, ждущие своего решения. Одной из таких проблем является природа Монголо-Охотского палеоокеанического бассейна – возник ли этот палеоокеан активно, т.е. в результате раскола какого-то континентального блока, или существовал пассивно, как уцелевший фрагмент Палео-Азиатского океана, открывавшегося в Палеопацифику. Исследования магматических и осадочных комплексов юго-восточной (в современных координатах) окраины Западно-Станового террейна МОП, включенного в складчатое обрамление Северо-Азиатского кратона в палеозойское время, позволяет в определенной степени подойти к решению этих вопросов.

В связи с этим целью настоящего исследования является выяснение геодинамической природы и источников вещества олекминского комплекса Восточного Забайкалья, а также метаморфических образований иргайнской свиты, представляющих вмещающий субстрат этих гранитоидов.

При этом решались следующие задачи: 1) геодинамическая типизация пород олекминского гранитоидного комплекса из восточной части ареала его распространения (междуречье рр. Куэнга и Шилка); 2) исследование Sm-Nd изотопной систематики гранитоидов; 3) геохимические и Sr-Nd изотопные исследования метаморфических пород иргайнской свиты и их оценка как возможного исходного протолита для гранитоидов олекминского комплекса.

1. Геохронология и изотопно-геохимические особенности гранитоидов Олекминского комплекса.

Гранитоиды олекминского комплекса широко развиты вдоль юго-восточного края Западно-Становой структурно-формационной зоны Восточного Забайкалья [2, 3] или Западно-Станового террейна Монголо-Охотского пояса [1] и по своему вещественному составу могут быть разделены на две группы [4]. К первой группе относятся кварцеводиорит-гранодиорит-гранитные породы, отвечающие по щелочности в большинстве случаев нормальному известково-щелочному ряду. Породы второй группы представлены гранитами и лейкогранитами. По содержаниям SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O FeO^* и MgO они схожи с гранитами первой группы, но отличаются от них повышенной калиевоностью. Рассматриваемые в исследовании гранитоиды междуречья рр. Куэнги и Шилки представлены разновидностями пород первой группы.

Наиболее вероятной геодинамической обстановкой формирования гранитоидов олекминского комплекса является обстановка островной дуги и/или активной континентальной окраины, что следует из дискриминационной диаграммы Rb - (Y+Nb) (Рис.1) [5, 6]. На диаграмме схематично намечены тренды влияния на истощенный мантийный источник субдукционных флюидов и субдукционных расплавов, характеризующих надсубдукционную геодинамическую обстановку. Составы кварцевых диоритов и гранодиоритов смещены от тренда субдукционных расплавов в сторону среднего состава континентальной коры, сопоставимого со средним составом коры островных дуг. Составы гранитов намечают тренд к точке состава верхней континентальной коры. Таким образом, связь серии кварцеводиорит-гранодиорит-гранитных пород олекминского комплекса с геодинамической субдукционной обстановкой представляется вполне обоснованной.

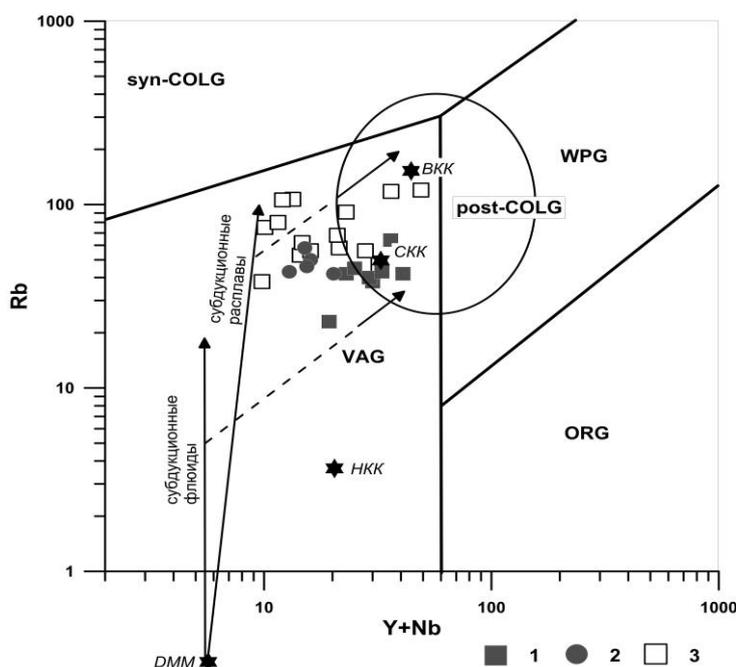


Рис.1. Дискриминационная диаграмма Rb – (Y+Nb) [5, 6] для определения геодинамического положения гранитоидов олеминского комплекса

Условные обозначения: 1 – кварцевые диориты, 2 – гранодиориты, 3 – граниты; ORG - поле составов гранитов океанических хребтов, VAG - граниты островных дуг и активных континентальных окраин, WPG - граниты внутриплитовых обстановок, syn – COLG – синколлизийные граниты, post – COLG – постколлизийные граниты; BKK – средний состав верхней континентальной коры, SKK – средний валовый состав континентальной коры, НКК – средний состав нижней континентальной коры. Схематически намечены тренды изменения состава источников гранитов при взаимодействии истощенного мантийного источника (DMM) под воздействием субдукционных флюидов и субдукционных расплавов.

Возрастные рамки и «объем» олеминского комплекса является предметом дискуссии [2, 3]. В настоящее время очевидно что среди гранитоидов олеминского комплекса, маркирующих южную границу Западно-Станового террейна МОП, вполне надежно выявляются породы двух возрастных рубежей – раннепалеозойского (476-431 млн. лет), проявленного локально, и преобладающего позднепалеозойского (343-318 млн. лет) [3]. Раннекарбонные граниты выявлены в пределах Алеурского хребта Восточного Забайкалья (междуречье рр. Куэнга и Шилка), для которых получена Rb-Sr изохронная датировка с параметрами 319 ± 12 млн. лет, $I(0)Sr=0,70685 \pm 11$, $СКВО=0,3$.

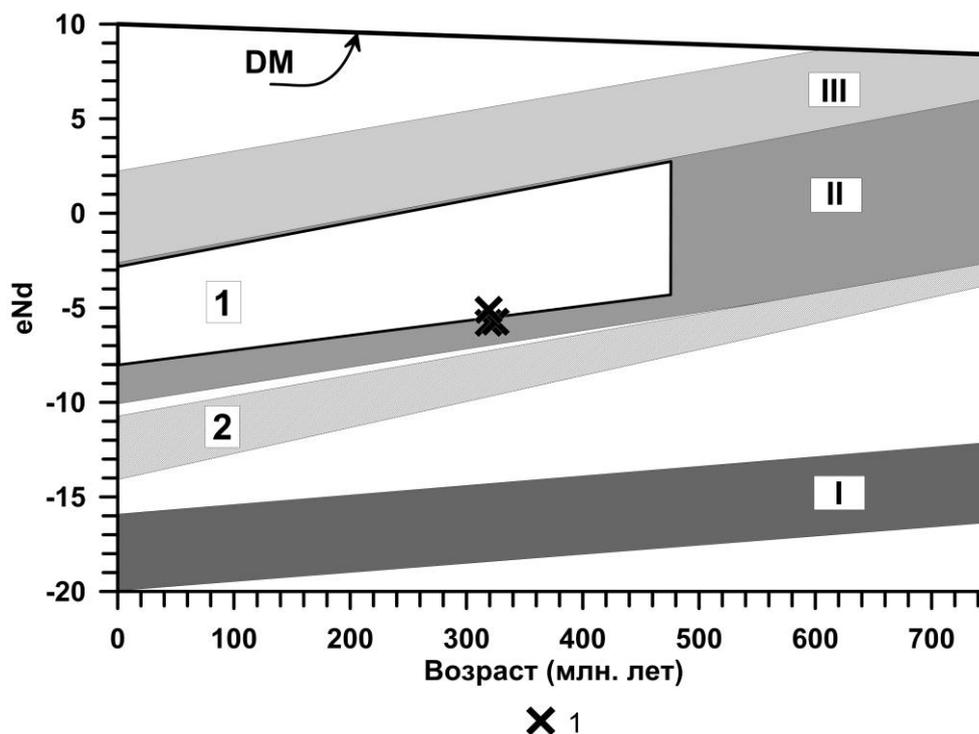


Рис.2. Эволюционная диаграмма eNd – возраст (МА) для гранитоидов олекминского комплекса и метатерригенных осадков иргаинской свиты Восточного Забайкалья

Условные обозначения: 1 - граниты олекминского комплекса. Арабскими цифрами обозначены области эволюции изотопного состава Nd для осадочных и метаосадочных образований: 1 — кулиндинской, ононской и чиндантской свит ононского террейна аккреционного клина МОП; 2 – иргаинской свиты. Римскими цифрами обозначены поля эволюции изотопного состава Nd в архейской (I), рифейской (II) и каледонской (III) коровых провинциях ЦАСП [7, 8].

Изотопные Sm-Nd характеристики гранитов олекминского комплекса – $eNd(t) = -5,1(-5,7)$ и $TNd_{(DM-2)} = 1520-1580$ МА соответствуют таковым для неопротерозойской коры Центрально-Азиатского орогенного пояса [7] (рис. 2), но свидетельствуют о присутствии в источнике этих пород материала несколько более древнего, по сравнению с вулканогенно-осадочными образованиями палеозойского аккреционного клина МОП. Этим обусловлено промежуточное положение составов гранитоидов между полями изотопной эволюции неодима в метаосадках аккреционного клина МОП и метаосадках иргаинской свиты (рис. 2).

Таким образом, связь серии кварцеводиорит-гранодиорит-гранитных пород олекминского комплекса с геодинамической субдукционной обстановкой представляется вполне обоснованной. Изотопные Sm-Nd характеристики гранитов соответствуют таковым для неопротерозойской коры Центрально-Азиатского орогенного пояса, но свидетельствуют о присутствии в источнике этих пород материала несколько более древнего, по сравнению с вулканогенно-осадочными образованиями палеозойского аккреционного клина МОП.

2. Изотопно-геохимические особенности метаморфических пород иргаинской свиты.

Иргаинская свита Восточного Забайкалья представляет собой метаморфическую толщу, сложенную метабазами, метатерригенными породами и микрокварцитами, а ее возраст условно принят как рифейский [2]. Отложения свиты сохранились фрагментарно в виде провесов кровли в обширных полях гранитоидов олекминского комплекса в междуречье рр. Куэнга и Шилка. Метабазиты представлены плагиоклаз-амфиболовыми сланцами, реже – практически мономинеральными амфиболитами. Геохимически эти породы отвечают умеренно титанистым субщелочным базальтам, точки их составов на диаграмме $Ti/Y - Nb/Y$ располагаются между полями базальтов N-MORB и OIB, в наибольшей степени соответствуя базаль-

там E-MORB [9]. Спектр распределения REE характеризуется умеренным преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми лантаноидами ($La/Yb_{(N)} = 5,0-8,2$) при $Eu/Eu^* = 0,91-1,49$.

Современный изотопный состав Sr в метабазах можно охарактеризовать как умеренно обогащенный – $^{87}Sr/^{86}Sr_{(изм)} = 0,70402-0,70567$. Неопределенность возраста пород свиты делает невозможным точное определение величины $^{87}Sr/^{86}Sr_{(0)}$. Однако, опираясь на возраст прорывающих гранитов олекминского комплекса – 319 млн. лет, можно приблизиться к оценке этой величины – $^{87}Sr/^{86}Sr_{(319MA)} = 0,70358-0,70501$. Эти величины вполне соответствуют характеристикам базальтов E-MORB [9], а также хорошо сопоставимы с изотопным составом Sr в метабах Ононского террейна Монголо-Охотского складчатого пояса, представляющего собой среднепалеозойский аккреционный клин МОП.

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

Уровень содержаний K, Rb, Ba в натровом типе осадков существенно ниже, чем в калиевом. При этом, мультикомпонентная диаграмма составов метаосадочных пород свиты свидетельствует о систематически более низких уровнях содержания большинства микроэлементов по сравнению со средним составом верхней континентальной коры. Натровый тип осадков, обладающий при этом и высокими содержаниями Al_2O_3 ($>14,0\%$) и CaO ($>2,5\%$), мог формироваться при участии средне-кислого вулканогенного материала, поступающего с активной континентальной окраины. Этот вывод подтверждается и тем, что для большинства составов осадков иргаинской свиты, в первую очередь – натровых, с помощью дискриминационных диаграмм [10] в качестве геодинамической обстановки формирования реконструируется активная континентальная окраина. Калиевый тип осадков ($Al_2O_3 < 12,5\%$, $CaO < 1,0\%$) должен был формироваться при размыве зрелой континентальной коры, сложенной преимущественно гранитоидами существенно калиевой специфики.

Изотопный состав Sr в метаосадках обоих типов также контрастен: в натровом низкорубидиевом типе пород величина $^{87}Sr/^{86}Sr_{(319MA)} = 0,70593$, тогда как в калиевом высокорубидиевом – $^{87}Sr/^{86}Sr_{(319MA)} = 0,72031$, что может быть объяснено с позиций существенных различий в природе источников сноса осадочного вещества в бассейн седиментации. Кроме того, следует учитывать и возможную высокую степень химического выветривания осадочного материала. Этот процесс за счет более высокой устойчивости к химическому выветриванию калиевого полевого шпата по сравнению с плагиоклазом, приводит к росту Rb/Sr отношения в продуктах выветривания [11], что определяет более высокий рост величины $^{87}Sr/^{86}Sr$ с течением времени.

Изотопные Sm-Nd характеристики метатерригенных пород иргаинской свиты близки к таковым в неопротерозойской коре Центрально-Азиатского орогенного пояса [7]. Однако, величины $eNd_{(0)} = -10,6$ – $(-13,9)$ в кристаллосланцах свидетельствуют о примеси более древнего по сравнению с «рифейским» терригенного корового материала. Сопоставление величин $eNd_{(319MA)}$ в гранитах – $(-5,1$ – $(-5,7))$ и $eNd_{(319MA)}$ в метаосадках иргаинской свиты – $(-7,2$ – $(-9,6))$, показывает их заметные различия. Это не позволяет рассматривать метаморфическую толщу иргаинской свиты как единственный протолит для гранитоидов олекминского комплекса, хотя ограниченный вклад метатерригенных осадков в процесс гранитообразования возможен.

Выводы

Таким образом, связь серии кварцеводиорит-гранодиорит-гранитных пород олекминского комплекса с геодинамической субдукционной обстановкой представляется вполне обоснованной. Изотопные Sm-Nd характеристики гранитов соответствуют таковым для

неопротерозойской коры Центрально-Азиатского орогенного пояса, но свидетельствуют о присутствии в источнике этих пород материала несколько более древнего, по сравнению с вулканогенно-осадочными образованиями палеозойского аккреционного клина МОП.

Изотопно-геохимические характеристики метавулканитов и метаосадочных пород иргаинской свиты могут свидетельствовать о том, что осадочный протолит этой толщи накапливался в обстановке активной континентальной окраины, но он не мог служить единственным протолитом для формирования гранитоидов олекминского комплекса, формировавшихся вдоль окраины Западно-Станового террейна МОП в палеозойское время.

Изотопные Sm-Nd исследования проводились на масс-спектрометрах NEPTUNE ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и Finnigan MAT-262 ЦКП «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН. Определения концентрации микрокомпонентов выполнялись методом ISP-MS на масс-спектрометре Agilent 7700x в ЦКП «Байкальский Центр Нанотехнологий».

Библиографический список

1. Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И., и др. Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии // Тихоокеанская геология. 2003. №6. С.7-41.
2. Геологическое строение Читинской области. Объяснительная записка к геологической карте масштаба 1:500 000. Чита. 1997. 239с
3. Казимировский М.Э., Сандмирова Г.П., Банковская Э.В. Изотопная геохронология палеозойских гранитоидов Селенгино-Становой горной области // Геология и Геофизика. 2002. Т.43. №11. С.973-989.
4. Казимировский М.Э. Геохимия палеозойского гранитоидного магматизма Западно-Становой зоны Забайкалья // Геология и Геофизика. 2004. Т.45. №3. С.347-362.
5. Pearce J.A. Harris N.B.W., Tindle A.G. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks // J. Petrol. 1984. V. 25. P. 956-983.
6. Pearce J.A. Sources and settings of granitic rocks // Episodes. 1996. V. 19. №4. P.120-125.
7. Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Ковач В.П., и др. Источники фанерозойских гранитоидов Центральной Азии: Sm-Nd-изотопные данные // Геохимия. 1996. №8. С.699-712.
8. Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Кузьмин М.И. Северо-Азиатский суперплюм в фанерозое: магматизм и глубинная геодинамика // Геотектоника, 2000, №5, с.3-29.
9. Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Magmatism in Ocean Basins. Geol. Soc. London Spec. Publ., 1989, v.42, p.313-346.
10. Bhatia M.R. Plate tectonics and geochemical composition of sandstones // J. Geol. 1983. V. 91, №6. P. 611-627
11. Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. – 590 с.



УДК 551.251

*Г. Д. Волкова¹, Е. В. Юткина², А. А. Носова³, Л. В. Сазонова⁴,
А. Г. Лапцевич⁵, О. Ф. Кузьменкова⁶*

КСЕНОЛИТЫ МЕТАМОРФИТОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ВУЛКАНИТОВ УВАРОВИЧЕЙ (ПРИПЯТСКИЙ ПРОГИБ): МИНЕРАЛОГО- ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И P-T УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ*

Аннотация. Новые петрографо-минералогические и геохимические данные для ксенолитов метаморфических пород из фундамента юго-восточной части Беларуси (Брагинский гранулитовый массив) дополняют сведения о составе фундамента и указывают на различие протолитов гнейсов из Уваровичской и Гусевичской

* Работа выполнена при финансовой поддержке по Базовой теме лаборатории петрографии ИГЕМ РАН «Петрология и минералогия магматизма внутри плитных и посторогенных обстановок: роль литосферных и астеносферных источников в формировании расплавов».

скважин. Породы показывают различные P-Тусловия метаморфизма, что свидетельствует о гетерогенности фундамента БГМ.

Ключевые слова: нижнекоровые ксенолиты, Припятский прогиб, щелочные вулканиды, метаморфизм, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ фундамент, Брагинский гранулитовый массив, полевошпатовый геотермометр, биотит-гранатовый геотермометр, Припятско-Днепрово-Донецкая рифтовая зона.

Об авторах:

^{^1} Студентка магистратуры 1 года обучения кафедры петрологии Геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, earlindrow@gmail.com.

^{^2} Канд. геол.-мин. наук, старший научный сотрудник, ИГЕМ РАН, eutkina@gmail.com.

^{^3} Докт. геол.-мин. наук, главный научный сотрудник, зав. лаб. петрографии, ИГЕМ РАН, nosova@iget.ru.

^{^4} Канд. геол.-мин. наук, доцент кафедры петрологии Геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, sazonovalv52@mail.ru.

^{^5} Канд. геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник, ГУ «НПЦ по геологии», Минск.

^{^6} Канд. геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник, ГУ «НПЦ по геологии», Минск.

*G. D. Volkova, E. V. Yutkina, A. A. Nosova, L. V. Sazonova, A. G. Laptsevich,
O. F. Kuzmenkova*

XENOLITHS OF METAMORPHITES FROM ALKALINE VOLCANIC ROCKS OF THE UVAROVICHI (PRIPYAT TROUGH): MINERALOGICAL-GEOCHEMICAL FEATURES AND P-T CONDITIONS OF FORMATION

Abstract. *New petrographic, mineralogical and geochemical data for xenoliths of metamorphic rocks from the basement of the southeastern part of Belarus (the Bragin granulite massif) supplement the information on the basement composition and indicate a difference in gneisses protoliths from the Uvarovich and Gusevitsk boreholes. The rocks show different P-T metamorphism conditions, which indicates the heterogeneity of the BGM basement.*

Keywords: *lower crustal xenoliths, Pripyat trough, alkaline volcanic rocks, metamorphism, crystalline basement, Bragin granulite massif, Fsp-geothermometer, Bt-Grtgeothermometer, Pripyat-Dnieper-Donets rift zone.*

Введение

Припятско-Днепрово-Донецкая рифтовая зона (ПДДР) является примером типичного континентального рифта. Это одна из крупнейших рифтовых структур Восточно-Европейской платформы, расположенная в ее южной части и протягивающаяся на более чем 1000 км от Донбасса до Жлобинской седловины. Припятский сегмент ПДДР включает в себя Жлобинскую седловину, Северо-Припятское плечо (куда относится Уваровичское поле щелочных вулканидов) и собственно Припятский прогиб, в который включен Припятский грабен. Подстилающими структурами фундамента для этих зон, согласно [1, 2], в пределах Жлобинской седловины являются Осницко-Микашевичский вулканический пояс (ОМВП), а далее на восток – Брагинский гранулитовый массив (БГМ), на котором расположено поле вулканидов Уваровичей. И если ОМВП петрологически изучен относительно подробно, то по БГМ сведения о вещественном составе довольно скудны.

Нами исследованы три нижнекоровых ксенолита метаморфических пород (обр. 15В1-50д/630, 15В1-50д/360, 15В1-53д/451) из щелочных пикритов Уваровичей. Отметим, что ранее в работе [3] были опубликованы результаты минералого-геохимического и изотопного изучения ксенолитов коровых пород из щелочных ультрамафитов трубок взрыва Жлобинского поля, представленных амфиболитами, горнблендитами и гранулитами, в том числе гранатовыми. И на сегодняшний день это едва ли не единственные изотопно-геохимические данные по нижней коре Припятского сегмента ПДДР, но именно для ОМВП. Полученные же нами

результаты – это новые данные для пород кристаллического фундамента запада Восточно-Европейской платформы (ВЕП), причем для его слабо изученного блока - БГМ [2], которые вносят определенный вклад в решение задач реконструкции раннедокембрийской геологической истории ВЕП.

1. Методы исследования

Состав минералов определяли в Лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 фирмы Jeol и в лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, на растровом (сканирующем) электронном микроскопе (РЭМ) Jeol JSM-6480LV с энергодисперсионным анализатором INCA-Energy 350.

Содержания главных компонентов пород определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) в ИГЕМ РАН на спектрометре PW-2400 производства компании Philips Analytical B.V.

Малые и редкие элементы определяли методом индуктивно-связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием анализа (ICP-MS) в ИПТМ РАН. Разложение образцов пород проводили путем кислотного вскрытия в автоклаве.

2. Петрография и составы минералов

Изученные нами образцы ксенолитов представляют собой полевошпатовые биотит-гранатовые гнейсы. Образцы 15В1-50д/630 и 15В1-50д/360 отобраны из скв. Уваровичская с интервалов 630 и 360 м, обр. 15В1-53д/451 отобран из скв. Гусевицкая с интервала 451 м. Породы характеризуются массивной текстурой, содержат многочисленные порфиробласты граната с пойкилитовыми включениями различных минералов (рис. 1, 2). В первых двух образцах структура матрикса лепидогранобластовая мелко-среднезернистая, в то время как ксенолит из Гусевицкой имеет гетеробластовый мелко-средне-крупнозернистый лепидогранобластовый матрикс. В минеральном составе ксенолитов отличия, в первую очередь, касаются соотношения щелочного полевого шпата и плагиоклаза в модалном составе породы: 50% и 15% для образцов из скв. Уваровичская и 20% и 40% для обр. из Гусевицкой. Также в породах присутствуют биотит (до 20%), гранат (20-25%), второстепенные минералы – кварц, рутил и графит (углистое вещество), аксессуарные – циркон, апатит, монацит, в обр. 15В1-53д/451 ильменит, вторичные: хлорит, кальцит, доломит и пирит. Отличительными особенностями гнейса из Гусевицкой являются отсутствие кварца, рутила и углистого вещества.

Гранат образует порфиробласты размером от 0,5 до 8 мм, а также встречается в виде мелких включений в полевых шпатах. Гранат в гнейсах скв. Уваровичская имеет пиропальмандиновый состав, и также содержит до 0,1 мас. % Cr_2O_3 , а гранат в гнейсах Гусевицкой скважины имеет альмандиновый состав с примесями гроссулярового и спессартинового минералов (табл. 1, рис. 3).

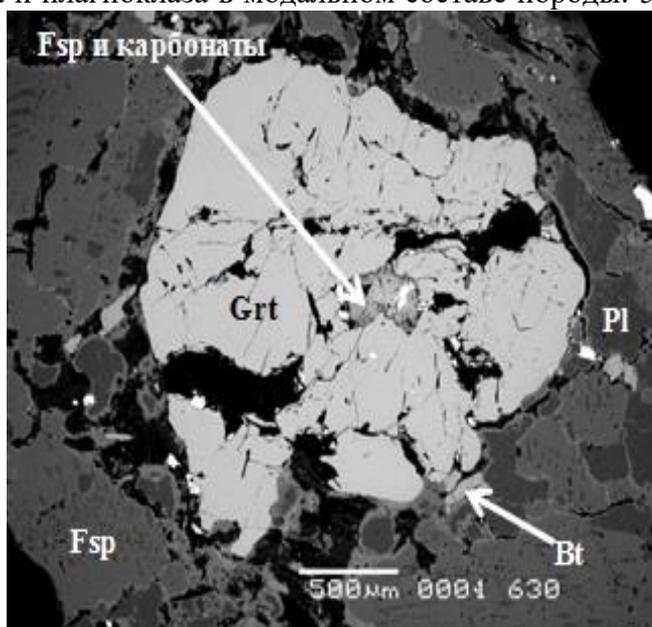


Рис. 1. Биотит-гранатовый гнейс (обр. 15В1-50д/630)

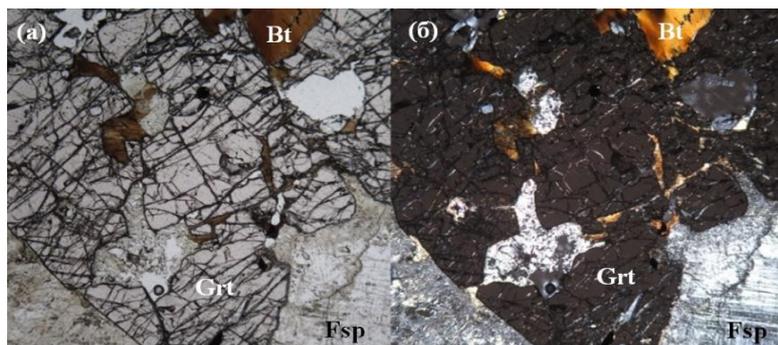


Рис. 2. Биотит-гранатовый гнейс (обр. 15В1-53д/451) без анализатора (а) и с анализатором (б), ув. 5

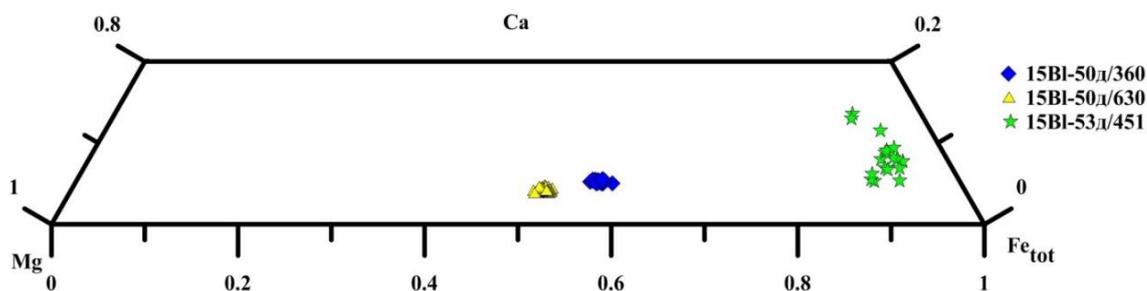


Рис. 3. Гранаты из ксенолитов на диаграмме Fe-Ca-Mg

Таблица 1

Представительные анализы гранатов (мас. %)

Обр. №	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Total	Alm	And	Grs	Prp	Sps
360 (1)	39.65	22.57	0.06	26.99	0.46	9.82	1.84	101.39	0.57	0.00	0.05	0.37	0.01
360 (12)	38.28	21.97	0.10	26.23	0.26	9.93	1.93	98.70	0.56	0.00	0.05	0.38	0.01
360 (28)	39.27	22.54	0.07	26.34	0.35	10.01	2.02	100.60	0.56	0.00	0.05	0.38	0.01
630 (2)	40.06	22.95	0.09	24.28	0.22	11.98	1.57	101.15	0.51	0.00	0.04	0.45	0.00
630 (15)	39.00	22.41	0.08	24.15	0.28	11.84	1.50	99.26	0.51	0.00	0.04	0.44	0.01
630 (28)	39.44	22.76	0.00	24.35	0.24	11.95	1.45	100.19	0.51	0.00	0.04	0.45	0.00
451 (5)	36.41	20.86	0.00	37.72	1.65	1.53	1.79	99.96	0.85	0.00	0.05	0.06	0.04
451 (7)	37.37	21.37	0.00	34.46	1.20	1.80	4.62	100.82	0.77	0.00	0.13	0.07	0.03
451 (14)	36.57	21.03	0.00	37.13	1.39	1.70	2.25	100.07	0.84	0.00	0.06	0.07	0.03

Полевые шпаты (табл. 2, рис. 4) слагают матрикс ксенолитов, а также встречаются во включениях в гранатах. Они представлены изометричными и слабо вытянутыми полигональными зёрнами размером до 2 мм, а также ксеноморфными зёрнами размером до 0,8 мм. Плаггиоклазы полисинтетически сдвойникованы и часто обрастают каймой из Kfs. Полевые шпаты часто имеют структуры распада, и состоят из минерала-хозяина (щелочной полевой шпат) и линзовидных пертитов плаггиоклаза, ориентированных в одном направлении. Щелочной полевой шпат также образует самостоятельные зерна и встречен также во включениях в гранате. Также во включениях в гранате обнаружен чистый Kfs. В единичных зёрнах плаггиоклаза присутствуют редкие антипертиты (содержат до 9% альбита).

Слюда представляет собой разнообразно ориентированные гипидиоморфные и идиоморфные длинно чешуйчатые кристаллы размером до 2,5 мм. В гнейсах скв. Гусевицкая (обр. 15В1-53д/451) зерна слюды более крупные, размером до 5 мм, частично хлоритизированные со включениями полевых шпатов, циркона, ильменита и апатита. Некоторые кристаллы биотита дугообразно изогнуты. В основном они встречаются в скоплениях, обрамляющих порфиробласты граната, но также присутствуют одиночные кристаллы биотита среди полевошпатового матрикса. Также в трещинах спайности часто встречаются выделения пи-

рита. Составы слюд даны в табл. 3 и на рис. 5. Заметим, что слюды гнейсов скв. Гусевицкая более железистые и по составу соответствуют mg-биотиту, в отличие от гнейсов скв. Уваровичская, составы которых на диаграмме (рис. 5) попадают в поле флогопита.

Округлые зерна рутила образуют сростания со слюдой или присутствуют в матриксе породы в виде самостоятельных зерен. Кварц образует включения в гранатах и полевых шпатах, червеобразные выделения на краю зёрен биотита, встречается в обрамлении порфиробластов граната, а также в прожилках и трещинах в породе.

Таблица 2

Представительные анализы полевых шпатов (мас. %)

Обр. №	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	Ab	Or	An	Примечание
360 (2)	61.00	23.94	5.56	0.00	7.56	0.98	99.04	0.67	0.06	0.27	Ядра Pl
360 (3)	64.83	18.10	0.09	0.00	0.00	17.13	100.15	0.00	1.00	0.00	Кайма Kfs вокруг Pl
360 (4)	63.76	19.66	1.05	0.52	3.05	11.68	99.72	0.27	0.68	0.05	Самостоятельное зерно Fsp
360 (5)	60.55	24.23	5.63	0.00	7.45	1.07	98.93	0.66	0.06	0.28	Pl из пертита
360 (6)	64.26	18.77	0.28	0.62	2.29	13.32	99.54	0.20	0.78	0.01	Fsp с пертитами
630 (2)	64.10	19.50	0.83	0.69	3.67	10.57	99.36	0.33	0.63	0.04	Самостоятельное зерно Fsp
630 (20)	61.65	23.39	4.76	0.14	6.75	2.70	99.39	0.60	0.16	0.24	Pl из пертита
630 (21)	64.71	19.43	0.57	0.62	3.45	11.19	99.97	0.31	0.66	0.03	Fsp с пертитами
630 (24)	60.90	23.44	5.02	0.00	6.85	2.35	98.56	0.61	0.14	0.25	Самостоятельное зерно Pl
630 (13и)	61.41	23.32	4.50	н/о	6.46	3.58	99.27	0.57	0.21	0.22	Pl в Grt
630 (15и)	63.48	18.68	0.01	н/о	0.16	16.05	98.38	0.02	0.98	0.00	Kfs в Grt
451 (1)	65.07	18.45	0.00	0.00	0.09	17.05	100.66	0.01	0.99	0.00	Kfs
451 (2)	60.11	24.96	6.44	0.00	7.80	0.22	99.53	0.68	0.01	0.31	Pl
451 (3)	64.38	18.35	0.11	0.13	0.07	17.15	100.19	0.01	0.99	0.00	Кайма Kfs вокруг Pl
451 (9)	63.91	18.56	0.06	0.86	0.93	15.70	100.02	0.08	0.92	0.00	Антипертит
451 (11)	63.18	18.55	0.09	1.04	1.04	15.15	99.02	0.09	0.90	0.01	Антипертит

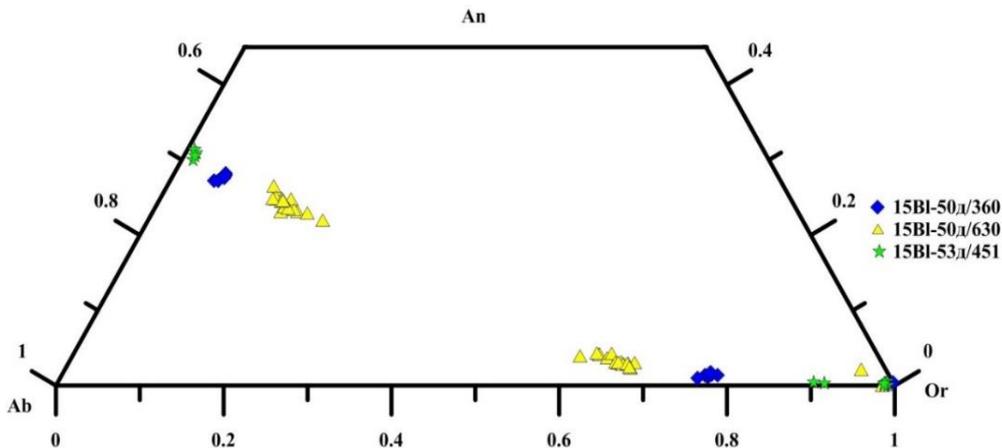


Рис. 4. Полевые шпаты из ксенолитов на диаграмме Ab-An-Or

Т

Таблица 3

Представительные анализы слюд (мас. %)

Обр. №	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	F ₂ O ₇	Cl ₂ O ₇	Total
360 (15)	37.86	4.42	16.92	0.19	10.73	16.27	0.07	н/о	0.34	9.49	1.00	0.05	97.34
360 (19)	38.06	4.40	18.02	0.12	12.25	15.24	0.07	н/о	0.39	9.63	0.39	0.00	98.57
360 (20)	37.40	3.46	18.64	0.09	12.22	15.26	0.05	н/о	0.40	9.72	0.31	0.04	97.59
630 (6)	36.31	8.04	17.43	0.13	12.66	13.39	0.00	0.00	0.59	9.53	0.00	0.07	98.15
630 (7)	36.45	8.16	17.70	0.10	12.92	13.25	0.09	0.00	0.59	9.54	0.00	0.06	98.86
630 (9и)	36.60	6.43	15.29	0.16	12.60	13.74	0.14	0.28	0.46	9.19	0.98	0.05	95.92

451 (1)	34.65	5.48	16.19	0.00	26.90	5.99	0.16	0.65	0.21	8.94	0.00	0.04	99.21
451 (3)	34.84	5.17	16.16	0.00	26.55	5.94	0.08	0.67	0.14	9.47	0.00	0.05	99.07
451 (14)	34.84	4.00	15.15	0.00	26.60	7.83	0.12	0.00	0.16	9.16	0.00	0.00	97.86

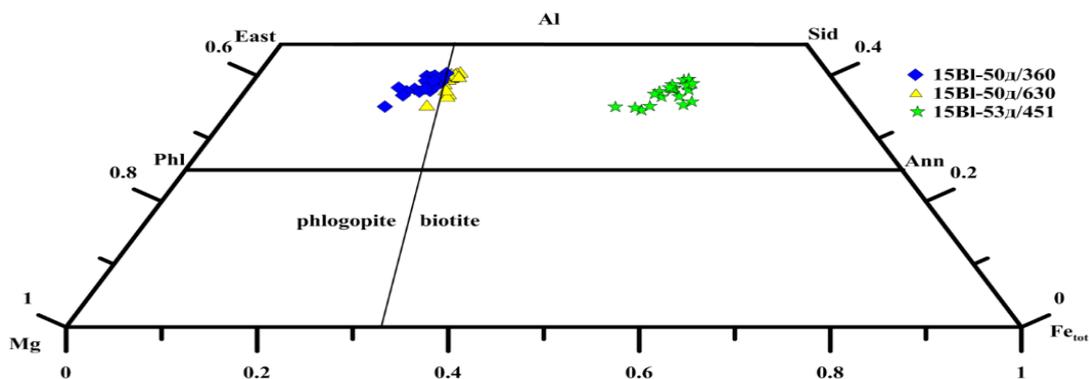


Рис. 5. Составы биотитов

Цирконы в гнейсах из скв. Уваровичская имеют габитус, типичный для гранулитовых цирконов, часто содержат ядра (рис. ба), тогда как цирконы из гнейсов скв. Гусевицкой имеют идиоморфный габитус и тонкую осцилляторную зональность, что типично для магматических цирконов (рис. бб). Углистое вещество (графит) распределено в матриксе Уваровичских пород в виде удлинённых слабоизогнутых выделений черного цвета размером до 2 мм в длину.

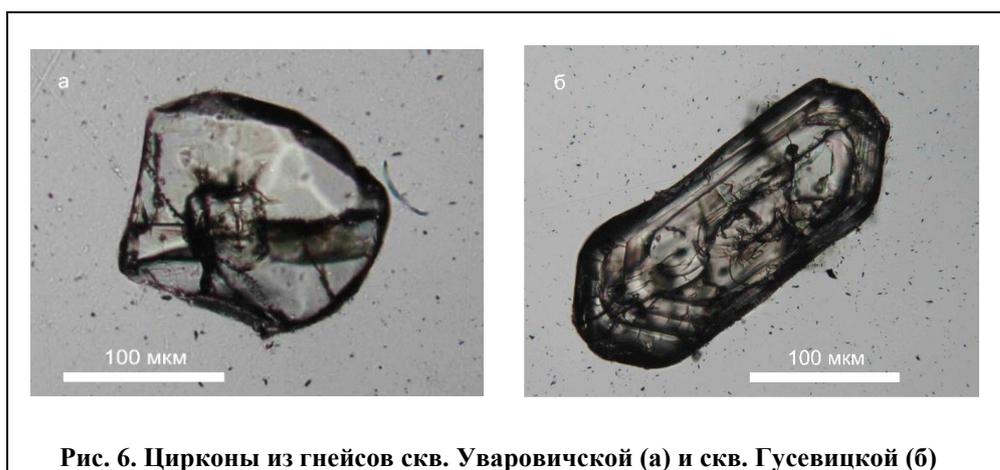


Рис. 6. Цирконы из гнейсов скв. Уваровичской (а) и скв. Гусевицкой (б)

3. Химический состав пород

Химические составы изученных пород приведены в табл. 4. Они имеют базитовый состав и характеризуются высоким содержанием глинозема и калия.

Таблица 4

Химические составы гнейсов из ксенолитов (мас. %)

Обр. №	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	П.п.п.	Total
360	48.95	1.26	18.68	11.18	0.07	7.21	1.36	1.73	5.79	0.07	0.06	3.22	96.36
630	44.72	1.50	18.27	14.11	0.12	7.19	3.18	1.24	4.16	0.13	1.12	3.62	95.74
451	53.20	0.97	17.03	8.80	0.15	5.46	2.39	2.66	5.50	0.38	0.02	2.94	96.56

Гнейсы обогащены несовместимыми элементами (рис. 7, 8), имеют положительные аномалии Rb, Ba, K, Pb и Nb-Ta, P, Ti минимумы. Геохимический облик гнейсов Уваровичской и Гусевицкой скв. различен (рис. 7, 8). Распределение РЗЭ для гнейсов Гусевицкой скв. характеризуется хорошо выраженной отрицательной Eu аномалией (рис. 7), кроме того, на спайдере выражен Sr минимум (рис. 8), что может указывать на их ортоприроду.

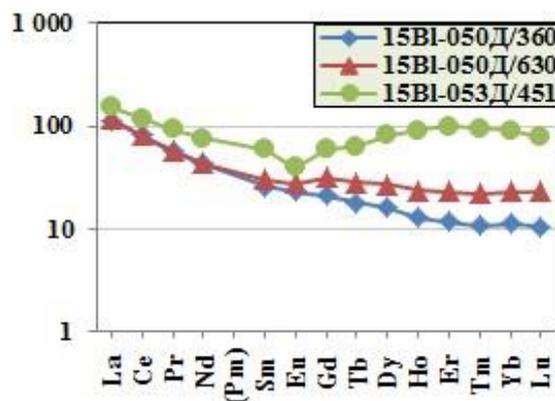


Рис. 7. Содержания РЗЭ, нормированные на хондрит C1 [4]

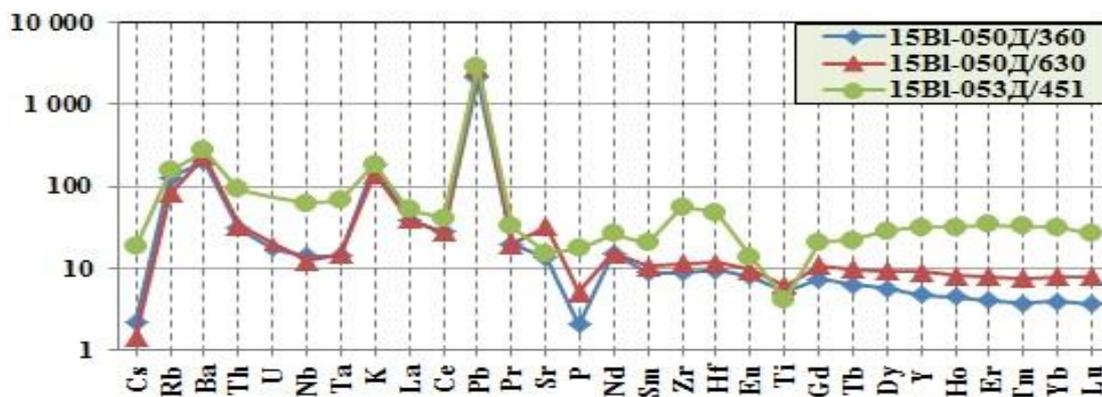


Рис. 8. Содержания примесных элементов, нормированные на PM [4]

4. P-T условия образования

Для оценки температур уравнивания различных минералов в гнейсах использовались полевошпатовый и биотит-гранатовый геотермометры. Определение возможных условий образования полевых шпатов, а также их распада, проводилось с использованием программы SolvCalc 2.0 и термодинамических моделей Elkins & Grove [5] и Fuhrman & Lindsley [6] (табл. 5). Определение возможных температур образования сосуществующих гранатов и слюд проводилось по программе TWQ v. 2.32 (dec. 2006) на основе термодинамической базы данных Berman & Aranovich [7]. Полученные по этим термометрам оценки показали неплохую сходимость: полевые шпаты в Уваровичских гнейсах уравнивались при 860-940 °С, распад твердого полевошпатового раствора происходил при 847-893 °С; Grt-Bt равновесие достигалось при 842-888 °С, давление по аналогии с гранулитами БППП было принято, как 7.5-8.5 кбар [8]. Для гнейсов из Гусевицкой скважины Grt-Bt гео термометр показал $T = 575-628$ °С, а T распада твердого полевошпатового раствора соответствуют 510-576 °С.

С учетом полученных ранее [8] данных по гранулитам центральной части БППП, который простирается в северо-западной части фундамента Беларуси, и интерпретируя их на изученные гнейсы БГМ, можно предполагать, что температуры порядка 700-950 °С (полученные для образцов скв. Уваровичская) соответствуют этапу прогрессивного метаморфизма, выделяемому для БППП. Данные по температуре образования гнейса скв. Гусевицкая, учитывая, что петрографические и минералогические признаки регрессивного метаморфизма в породе отсутствуют, указывают на то, что ее метаморфизм протекал в существенно иных P-T условиях.

Заключение

Таким образом, полученные новые петрографо-минералогические и геохимические данные для трех ксенолитов метаморфических пород из фундамента юго-восточной части Беларуси (Брагинский гранулитовый массив) позволили дополнить представления о составе фундамента БГМ. Минералогические, петрографические и геохимические данные указывают на различие протолитов гнейсов из Уваровичской и Гусевицкой скважин. Наличие углистого вещества, цирконов с унаследованными ядрами, повышенное содержание глинозема в породе и хрома в гранатах могут служить указанием на осадочный протолит этих гнейсов. Напротив, присутствие цирконов магматического облика, повышенная доля гроссулярового минала в гранатах, геохимические особенности, в том числе наличие отрицательной аномалии Eu указывает на магматический протолит. Кроме того, породы показывают различные условия метаморфизма по температуре и, вероятно, по давлению. Полученные данные указывают на гетерогенность фундамента БГМ.

Библиографический список

1. Петрография и геохимия кристаллического фундамента Беларуси / Н. В. Аксаментова, А. А. Толкачикова. – Минск, 2012. – 232 с.
2. Геология Беларуси / А. С. Махнач, Р. Г. Гарецкий, А. В. Матвеев и др. – Минск : Институт геологических наук НАН Беларуси, 2001. – 815 с.
3. Markwick A. J. W. The lower crust of SE Belarus: petrological, geophysical and geochemical constraints from xenoliths / A. J. W. Markwick, H. Downes, N. Veretennikov // Tectonophysics. – 2001. – V. 39. – № 1-2. – P. 215–237.
4. Sun S.-s. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes/ S.-s. Sun, W. F. McDonough; eds. A. D. Saunders, M. J. Norry // Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society Special Publication. Oxford. – 1989. – No. 42. – P. 313–345.
5. Elkins L. T. Ternary feldspar experiments and thermodynamic models / L. T. Elkins, T. L. Grove // American Mineralogist. – 1990. – V. 75. – № 5-6. – P. 544–559.
6. Fuhrman M.L. Ternary-feldspar modeling and thermometry / M. L. Fuhrman, D. H. Lindsley // American Mineralogist. – 1988. – V. 73. – P. 201–215.
7. Berman R.G. Optimized standard state and mixing properties of minerals: I. Model calibration for olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet, and ilmenite in the system FeO-MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ / R. G. Berman, L. Y. Aranovich // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1996. – V. 126. – P. 1–24.
8. Таран Л. Н. Зональные гранаты из метаосадочных гранулитов центральной части Белорусско-Прибалтийского гранулитового пояса / Л. Н. Таран, С. В. Богданова // Литосфера. – 2000. – № 12. – С. 62–68.



УДК 550.42(571.53)

П. П. Грицко¹, В. И. Гребенщикова²

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ РАДИОЦЕЗИЯ В ПОЧВАХ И УРБАНОЗЕМАХ ГОРОДА ИРКУТСКА И ПРИЛЕГАЮЩЕЙ ТЕРРИТОРИИ*

Аннотация. *Представлены результаты исследования распределения техногенного радиоцезия в верхнем гумусоаккумулятивном слое почвенного покрова г. Иркутска и его пригорода. Рассмотрено влияние химического и гранулометрического состава почвы на адсорбцию радионуклида, а также гумусовой составляющей. Наблюдается прямо-пропорциональная зависимость содержаний ¹³⁷Cs в почвах от данных показателей. Сделан вывод, что исследуемая территория характеризуется лишь локальными повышенными значениями удельной поверхностной активности радиоцезия.*

Ключевые слова: *радиоактивность, почвенный покров, радиоцезий.*

* Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.127.1.4. (0350-2016-0027).

Об авторах:

^{^1} М.н.с., ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: Rysya-87@mail.ru.

^{^2} Д.г.-м.н., снс, ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: vgreb@igc.irk.ru.

P.P. Gritsko, V.I. Grebenshchikova

ON DISTRIBUTION OF RADIOCESIUM IN SOILS AND URBANOZEM OF THE CITY OF IRKUTSK AND THE APPROACHING TERRITORY

Abstract. *The results of the study of the distribution of technogenic radiocaesium in the upper humus-accumulative layer of the soil cover of Irkutsk and its surrounding areas are presented. The influence of the chemical and granulometric composition of the soil on the adsorption of the radionuclide as well as the humus component is considered. A direct-proportional dependence of ¹³⁷Cs content in soils on these indices is observed. The conclusion is drawn that the investigated territory is characterized only by local increased values of the specific surface activity of radiocaesium.*

Keywords: *radioactivity, soil cover, radiocaesium.*

Введение

В период проведения ядерных испытаний, в первую очередь, на Семипалатинском полигоне с 1949-го по 1963 г., Байкальский регион на протяжении многих лет подвергался загрязнению вследствие трансрегионального переноса воздушными массами радиоактивных продуктов ядерных взрывов. Перенос радионуклидов с полигона происходил, как известно, в соответствии с общей циркуляцией атмосферы преимущественно в восточном направлении через все регионы Южной Сибири, включая г. Иркутск [1], что было подтверждено также в ряде научных публикаций [2, 3, 4, 5, 6].

Последний крупный выброс продуктов деления искусственных радионуклидов произошел в марте 2011 г. у восточного побережья Японии вследствие радиационной аварии на АЭС «Фукусима-1». В результате глобального атмосферного переноса радионуклиды были зарегистрированы не только на территории европейских государств, но и в России, том числе Сибири. Эта авария стала крупнейшей радиационной катастрофой после аварии на Чернобыльской АЭС.

Изучением состояния радиационной обстановки в Иркутской области активно занимается ГПП «Сосновгеология». Радиоактивные элементы в почвах городов Иркутской области сотрудниками Института геохимии СО РАН (ИГХ СО РАН) исследуются с 2008 г. К настоящему времени выявлены некоторые локальные аномалии, имеющие техногенный генезис, в том числе и в г. Иркутске и Ангарске [7, 8, 9, 10]. Более того, в Иркутской области существовало значительное число площадок подземных ядерных взрывов в промышленных целях, так называемых полигонов малого масштаба, деятельность которых, безусловно, негативно сказалась на состоянии окружающей среды [11].

По результатам ежегодных отчетов о состоянии радиационной обстановки территории Иркутской области отмечается, что основным источником радиоактивного загрязнения атмосферы техногенными радионуклидами, по-прежнему, является ветровой подъем радиоактивных продуктов с поверхности почвы, загрязненной в предыдущие годы в процессе глобального выведения из стратосферы продуктов испытаний ядерного оружия [12].

Таким образом, исследование современного состояния содержаний радиоцезия, как основного индикатора загрязнений от испытаний ядерного оружия, в почвах и почвогрунтах

города Иркутска является особо актуальным, так как данная территория в отчетах не упоминается и характеризуется малой изученностью.

^{137}Cs – основной дозообразующий токсичный радионуклид с периодом полураспада 30,2 года, образующийся только при испытаниях ядерного оружия и, соответственно, являющийся маркером уровня радиационного воздействия на окружающую среду; бета и гамма-излучатель. Мелкодисперсные частицы, образующиеся при ядерных взрывах, адсорбируют ^{137}Cs и медленно выпадают на поверхность земли. В природных условиях радионуклид малоподвижен и его концентрации в почвах отражают интенсивность атмосферных выпадений на исследуемой территории.

Основная цель данной работы – определить содержание удельной активности искусственного ^{137}Cs в почвенном покрове города Иркутска и его периферийных площадей, а также установить зависимость содержания радиоцезия от основных типов и гранулометрического состава почв. Исходя из совокупности полученных результатов исследования, можно сделать вывод о состоянии почвенного покрова города на наличие содержаний маркера прошлых ядерных испытаний.

1. Объекты и методы исследования

Отбор почвенного материала производился по стандартной методике, базирующейся на экспериментальном материале, полученном при изучении загрязнения Алтайского края и Новосибирской области в 1991 – 1994 гг. Основные исследования проводились авторами летом (июнь-август) 2010 г. Точечные пробы почв отбирали специальным пробоотборником – стальным кольцом диаметром 82 мм и высотой 50 мм из поверхностного гумусово-аккумулятивного слоя методом конверта, сеть 1000x1000 м.

Установлено, что в подавляющем большинстве случаев значительная часть выпавшего на почву радиоцезия, сосредоточена в верхнем 5-сантиметровом слое, а в первых 20 см – около 90% [13]. Более того, городские почвы находятся в зоне коммуникационной инфраструктуры, которая достаточно сложна, область ее проникновения в глубь почвенной толщи имеет широкий диапазон, в связи с чем закладка полнопрофильных разрезов является достаточно проблематичной [14]. Таким образом, активность ^{137}Cs оценивалась только для верхнего слоя почвы, где и происходит основное сосредоточение радионуклида.

В целом, почвенный покров Иркутска довольно разнообразен. Основная часть городской территории представлена преимущественно дерново-подзолистыми и серыми лесными почвами. На пониженных формах рельефа - поймах рек, невысоких террасах – преобладают луговые, болотные, аллювиальные дерновые типы почв. Черноземы занимают ограниченные площади, приуроченные к террасам бассейна р. Ангара, нижним частям склонов и почти полностью освоены под пашню. Торфяные почвы соседствуют с буроземами и распространены в поймах рек Ангара, Иркут, Ушаковка.

Отобранный почвенный материал прошел количественный гамма-спектрометрический анализ на содержание искусственного радиоцезия, основанный на методических разработках В. А. Боброва и А. М. Гофмана (1971). Измерения проводились на низкофоновой гамма-спектрометрической установке в отделе физики твердотельных материалов института ИГХ СО РАН под руководством Г. И. Калиновского

С целью проверки и обеспечения достоверности полученных данных для части почвенных проб был произведен межлабораторный контроль по аттестованным методикам ГП «Сосновгеология», Института земной коры СО РАН и лаборатории радиационного контроля Иркутского отделения филиала «Сибирский территориальный округ» ФГУП «РосРАО». Полученные контрольные результаты показали хорошую сходимость.

2. Результаты исследований и их обсуждение

В общей сложности на территории г. Иркутска и его окружения отобрано 217 почвенных образцов, из которых в результате исследований содержание ^{137}Cs было определено в 136 образцах городской территории и 31 – в окружения города; в 50 точках, хаотически расположенных по исследуемой местности, радиоцезия зафиксировано не было.

Диапазон значений удельной активности ^{137}Cs в гумусоаккумулятивном горизонте почвенного покрова г. Иркутска и его окрестностей колеблется от 0,1 Бк/кг до 31, 2 Бк/кг, при среднем содержании 7,6 Бк/кг (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительные характеристики распределения удельной активности ^{137}Cs в почвах г. Иркутска и его окружения и Байкальского региона, Бк/кг

Параметр	^{137}Cs
г. Иркутск и его окружение	
Максимальная удельная активность	31, 2
Минимальная удельная активность	0, 1
Среднее	7, 6
Медиана	5, 9
Мода	5, 1
Стандартное отклонение	5, 6
Почвы Байкальского региона [15]	6-10
Региональный фон, почвы: делювиальные – аллювиальные [5]	11 – 3, 48
Геохимический фон [16]	10

Полученные результаты, отражающие активность ^{137}Cs (Бк/кг) в исследованных почвах городской территории, отнесены к единице массы. Однако, важно оценить запасы радиоцезия, отнесенные к единице площади, поэтому для каждой исследуемой почвенной пробы был произведен пересчет удельной массовой активности (A , Бк/кг) в удельную поверхностную активность (A_s , Бк/м²), представляющую реальное содержание радионуклида в почве и определяющую уровень загрязнения радиоцезием исследуемой местности.

В результате проведенных исследований значения максимальной удельной поверхностной активности радиоцезия в почвенном покрове выявлены в двух точках, расположенных в Свердловском округе в 2 км от г. Иркутска на территории размещения коттеджного поселка Николов Посад – 0, 61 и 0, 62 кБк/м² (рис. 1). Центр города, территория сосредоточения промышленных предприятий, в частности, Ленинский и Правобережный округа, относятся к зоне повышенных значений удельной активности радиоцезия в почвах, протягиваясь вдоль р. Ангары с господствующим переносом воздушных масс. Данная территория представляет собой единый ареал с рельефом котловинного типа, что существенно затрудняет рассеивание экотоксикантов, в том числе, ^{137}Cs по окраинам города.

Почвенный покров в центральной части города изменен, вплоть до полного его уничтожения и формирования техногенных поверхностных образований.

Следует отметить, что в условиях городской среды естественные почвы приобретают существенные и не характерные для них изменения: истощение и нарушение гумусоаккумулятивного горизонта, захламленность различными включениями антропогенного происхождения, в результате чего ухудшается плодородие почвы, изменяется ее механический состав. Следовательно, рассуждать о природном распределении радионуклида на данных территориях, довольно сложно.

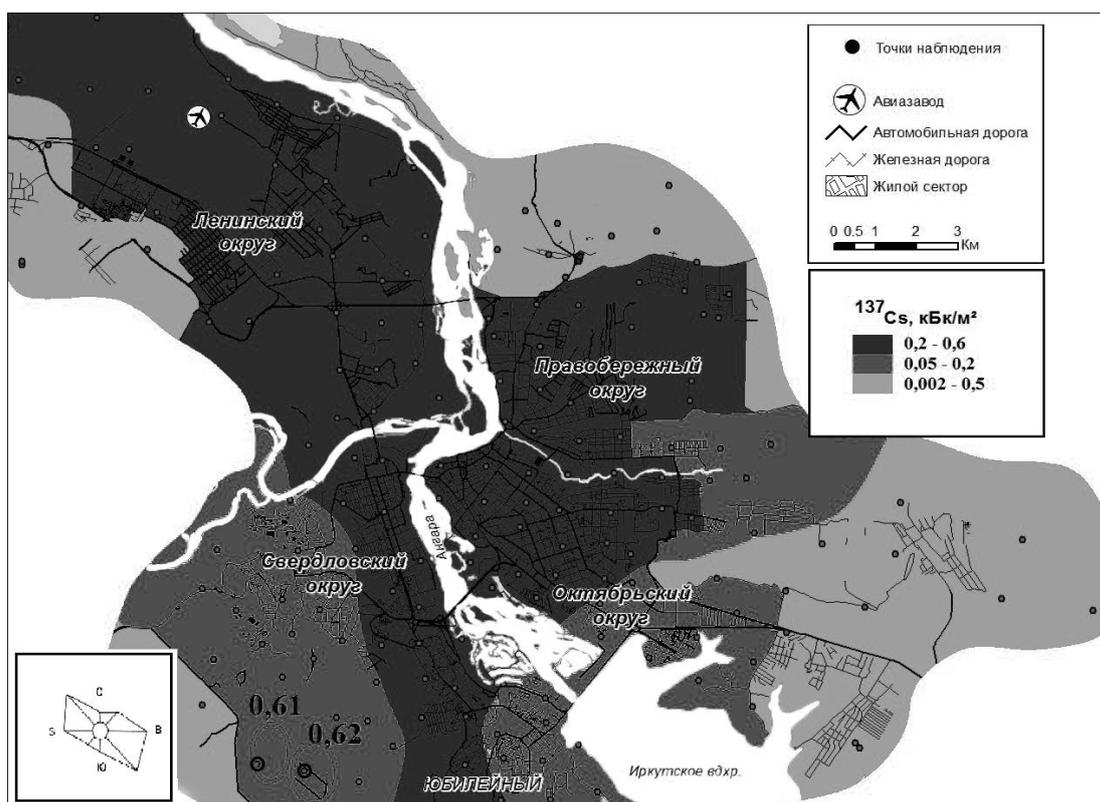


Рис. 1. Карта-схема плотности выпадения ^{137}Cs в почвах г. Иркутска и его окружения

На территориях жилых зон постоянно проводятся работы по созданию искусственных газонов, ввозятся почвенные смеси, черноземы, вследствие чего почвенный слой, содержащий ^{137}Cs , существенно изменен или полностью уничтожен. Окраины города менее подвергаются воздействию радионуклида, по-видимому, из-за особенностей рельефа (возвышенности), наличия лесных массивов, пахотных земель, дачных и садовых участков; постоянной вспашки и рекультивации земель.

В целом, почвы города характеризуется специфичной мозаичностью вследствие сложного сочетания естественных и искусственно созданных урбаноземов.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что наибольшая удельная активность ^{137}Cs в почвах города отмечается в буроземах (10, 1 Бк/кг), постепенно снижаясь к торфяным почвам (9, 9). Это естественно, так как тяжелыми по гранулометрическому составу почвами радионуклид поглощается и закрепляется сильнее, чем легкими. С уменьшением плотности почвы прямо пропорционально снижается активность ^{137}Cs (рис. 2).

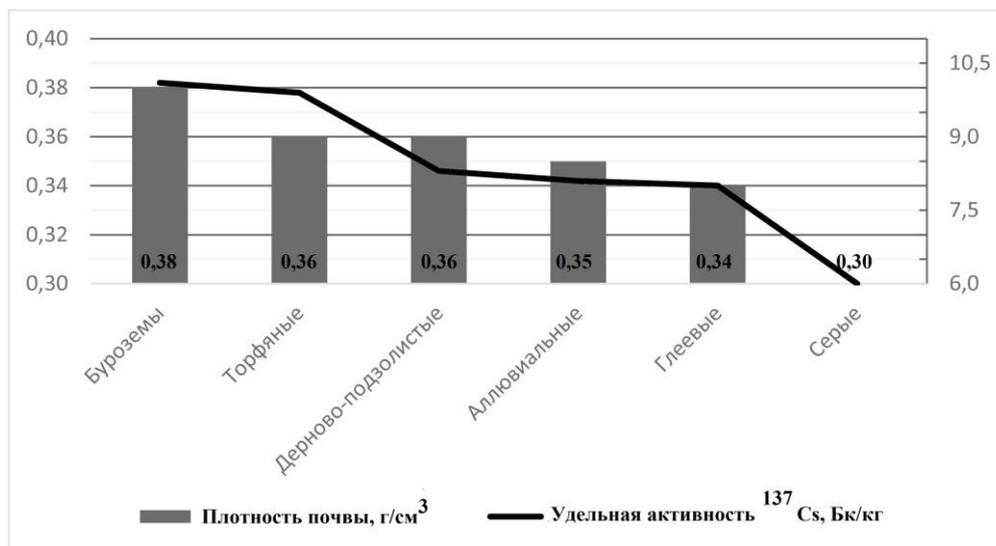


Рис. 2. Зависимость значений удельной поверхностной активности ^{137}Cs от плотности и типа городских и целинных почв г. Иркутска

Подвижность и биологическая доступность нуклида со временем снижаются в результате его перехода в «слабообменное» состояние [17].

Как показывают полученные результаты исследования, диапазон варьирования по количеству органического углерода ($C_{\text{орг}}$, %) в гумусоаккумулятивном горизонте почв города достаточно широк (от 0,26 до 15,0 %), что является характерной особенностью городских почв. Значительная концентрация гумуса, как правило, увеличивает сорбцию радиоцезия в почве, что прослеживается в почвах г. Иркутска и его окружения – прямо-пропорциональная зависимость распределения значений удельной активности радиоцезия от показателя $C_{\text{орг}}$ – с возрастанием концентрации органической составляющей возрастает и значение ^{137}Cs (рис.

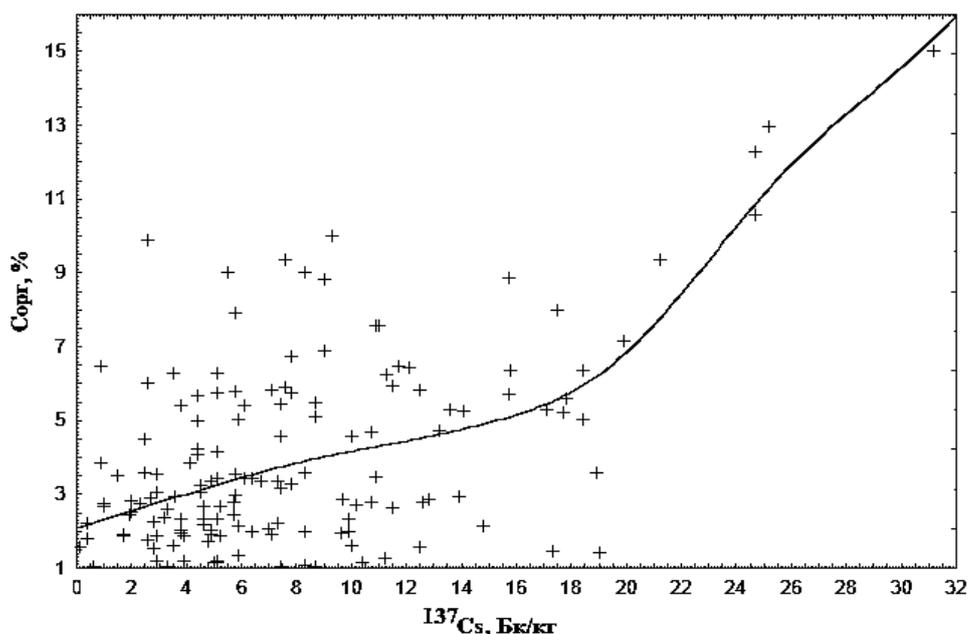


Рис. 3. Закономерность распределения значений удельной активности ^{137}Cs от показателя $C_{\text{орг}}$

3).

Прослеживается тенденция увеличения среднего содержания показателя в условиях длительного и интенсивного антропогенного воздействия на почвенный покров, что характерно для промышленных зон Иркутска. Повышенным значениям $C_{\text{орг}}$ в почвах данных зон способствуют выбросы в атмосферу сажи, коммунально-бытовой мусор, сорбированные почвенными частицами различные масла, бензин, топливо, содержащие большое количество органического вещества. На территориях селитебных зон в почвенном покрове также прослеживается накопление $C_{\text{орг}}$ и, следовательно, радиоцезия. Это, предположительно, может быть связано с привозным грунтом. Наименьшие содержания органического углерода и исследуемого радионуклида характерны для почвенного покрова территорий сельскохозяйственного назначения.

Выводы

Результаты проведенных исследований по площадному распределению радиоцезия в техногенно-измененных почвах городской территории Иркутска и целинных почвах окраин города показывают, что современная радиационная обстановка исследуемой территории не представляет потенциальной опасности. С точки зрения санитарно-гигиенических норм радиоактивного загрязнения почв радиоцезием нет. Речь идет только о локальных повышенных значениях содержания радионуклида в почвенном покрове Иркутска и его окружения. Плотность содержания ^{137}Cs в почвах города и его окружения не превышает 0,6 $\text{кБк}/\text{м}^2$, что в 2,5 раза меньше значения глобального фонового уровня для территории Южной Сибири (1,5 $\text{кБк}/\text{м}^2$).

Максимальные значения удельной поверхностной активности радиоцезия зафиксированы в двух точках Свердловского округа в 2 км от г. Иркутска на территории размещения коттеджного поселка Николов Посад – 0, 61 и 0, 62 кБк/м², вероятно, вследствие привозных гумусоаккумулятивных грунтов. Повышенными значениями радионуклида характеризуются техноземы центральной части города. На окраинах города зафиксированы самые низкие значения содержаний ¹³⁷Cs (целинные нетронутые почвы), что, видимо, и отражает природное содержание радиоцезия в почвенном покрове.

Миграционная способность исследуемого радионуклида существенно зависит от механического и минералогического состава почвы: тяжелыми по гранулометрическому составу почвами ¹³⁷Cs закрепляется сильнее, чем легкими.

Наибольшим поглощением радиоцезия обладают почвы с высоким содержанием гумуса.

Библиографический список

1. Медведев В. И. Оценка радиационного воздействия Семипалатинского ядерного полигона на Прибайкалье. Материалы III Международной научно-практической конференции «Медицинские и экологические эффекты ионизирующего излучения» / В. И. Медведев, Л. Г. Коршунов, Л. П. Осипова и др. – Томск, 2005. – С. 129–130.
2. Непомнящих А. И. Локальные выпадения на юге Иркутской области от наземных ядерных испытаний / А. И. Непомнящих, Б. П. Черняго, А. Ф. Кузнецов, В. И. Медведев // Докл. РАН. – 1999. – Т. 369. – № 2. – С. 258–260.
3. Черняго Б. П. О радиоактивном загрязнении территории Прибайкалья от наземных ядерных испытаний / Б. П. Черняго, А. И. Непомнящих // Геология и геофизика. – 2008. – Т. 49 (2). – С. 171–178.
4. Медведев В. И. Распределение ¹³⁷Cs в почвах Прибайкалья / В. И. Медведев, Н. А. Китаев, А. А. Мясников, М. И. Кузьмин, П. В. Коваль, А. Н. Фалилеев // Докл. РАН. – 1996. – Т. 349. – № 1. – С. 93–96.
5. Гребенщикова В. И. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон) / В. И. Гребенщикова, Э. Е. Лустенберг, Н. А. Китаев, И. С. Ломоносов; под ред. академик РАН М. И. Кузьмин; Ин-т геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН. – Новосибирск : Академическое изд-во «Гео», 2008. – 236 с.
6. Grebenschikova V. I. Radioactive elements distribution in the Environment of Pribaikale. Communication 2. Thorium and cesium-137 / V. I. Grebenschikova, N. A. Kitaev, E. E. Lustenberg, I. S. Lomonosov, V. I. Medvedev, A. N. Karchevskii // Contemporary Problems of Ecology. – 2010. – V. 3. – No. 3. – P. 346–355.
7. Аверина Г. А. Радиоактивное загрязнение в Иркутской области / Г. А. Аверина // Тр. Братск. ГУ. Сер. естеств. и инж. науки – развитию регионов Сибири. – Братск : БрГУ. – Т. 2. – 2009. – С. 268–270.
8. Грицко П. П. Содержание урана и тория в верхнем горизонте городских почв Иркутска и природных почв в его окружении / П. П. Грицко, В. И. Гребенщикова // Вестник ИрГТУ. – № 1. – 2012. – С. 34–40.
9. Грицко П. П. Содержание урана и тория в почвенном покрове территорий г. Иркутска и его пригорода / П. П. Грицко, В. И. Гребенщикова // Инженерная экология. – 2014. – № 1. – С. 26–38.
10. Grebenschikova V. I. [Uranium and thorium in soil cover of the Irkutsk-Angarsk industrial zone \(Baikal region\)](#) / V. I. Grebenschikova, P. P. Gritsko, P. V. Kuznetsov, A. A. Doroshkov // [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering](#). 2017. – № 7. – P. 93–104.
11. Атом без грифа «секретно»: точки зрения. – Москва; Берлин, 1992. – С. 144.
12. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2016 году». – Иркутск : ООО «Мегапринт». – 2017 г. – 274 с.
13. Экогеохимия Западной Сибири. Тяжелые металлы и радионуклиды // РАН, Сиб. отд-ние, Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии; науч. ред. чл.-корр. РАН Поляков Г. В. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГТМ. – 1996. – 248 с.
14. Федорец Н. Г. Методика исследования почв урбанизированных территорий / Н. Г. Федорец, М. В. Медведева. – Петрозаводск : Карельский научный центр РАН. – 2009. – 84 с.
15. Малевич Л. В. Промышленные подземные ядерные взрывы на территории Иркутской области: проблемы и решения / Л. В. Малевич // Волна (Иркутск). – 1997. – № 2. – С. 30–31.
16. Мясников А. А. Радиоэкология: Экология центральной зоны Байкальской природной территории / А. А. Мясников, А. Д. Абалаков, И. С. Ломоносов и др. // Инж. экология. – 2007. – № 3. – С. 14–26.
17. Ветохин С. С. Радиохимия: пособие для студентов специальности 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции» / Ветохин С. С. – Минск : БГТУ. – 2010. – 161 с.



УДК 549.3

В.А. Даниловская^{^1}, *Э.В. Сокол*^{^2}, *Н.С. Карманов*^{^3}, *С.Н. Кох*^{^4}, *А.С. Девятиярова*^{^5},
В.В. Шарыгин^{^6}, *Е.Н. Нигматулина*^{^7}

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКСИСУЛЬФИДЫ Са и Fe: ПЕРВАЯ НАХОДКА В ПРИРОДЕ*

Аннотация. *Fe–Ca оксисульфид был впервые обнаружен в природе. Подробно изучен его химический состав, морфология и ассоциация. Минерал является продуктом природного процесса карботермического восстановления обогащенных металлом и органической серой битуминозных осадков.*

Ключевые слова: *оксисульфиды Са и Fe, пирогенный метаморфизм, спурритовые мраморы.*

Об авторах:

^{^1} аспирант, инженер, *Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Victoria.saratovkina@gmail.com*

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

^{^3} кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией, *Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, krm@igm.nsc.ru*

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

^{^5} магистрант, Новосибирский Государственный Университет, инженер, *Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, devjatijarva-anna@rambler.ru*

^{^6} кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, *Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, sharygin@igm.nsc.ru*

^{^7} кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, *Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, helena@igm.nsc.ru*

*V. A. Danilovsky, E. V. Sokol, N. S. Karmanov, S. N. Kokh, A. S. Devyatyarova,
V. V. Sharygin, E. N. Nigmatulina*

CA-Fe HIGH TEMPERATURE OXYSULFIDE: FIRST FINDING IN NATURE

Abstract. *Ca-Fe oxysulfide has been found in nature for the first time. Its chemical composition, morphology and assemblages were studied in detail. The mineral was formed in natural environment as an intermediate product of the high-temperature carbothermal reduction of organic-bounded sulfur of bituminous metal-enriched sediments.*

Keywords: *Ca-Fe oxysulfide, pyrogenic metamorphism, spurrite marble.*

Введение

Оксисульфиды – чрезвычайно редкий класс природных соединений. В настоящее время таких минералов известно всего три – это кермезит (Sb_2S_2O , трикл.), вианенит $((Fe,Pb)_4S_8O$, монокл.) и сарабауит ($CaSb_{10}O_{10}S_6$, монокл.). Кермезит и вианенит образуются в зонах окисления Pb-Zn и Sb месторождений. Сарабауит обнаружен в гидротермальных кальцитовых жилах с Au-Sb минерализацией (Т до 370 С) [1]. Таким образом, все известные на сегодня природные оксисульфиды образовались при участии воды в окислительных обстановках. В последние 20 лет оксисульфиды Zn, Cu, Fe, Ni, Co, Cr, Se, REE, Ga, Pb, As, обладающие полупроводниковыми и ферромагнитными свойствами, являются объектом направленного пирогенного синтеза [2, 3].

Значительный прогресс в понимании процессов их образования был достигнут в ходе разработки технологий карботермического восстановления сульфидных руд [4, 5].

Целью данной работы является характеристика условий нахождения, минеральной ассоциации, химического состава и свойств оксисульфида Ca и Fe, впервые обнаруженного в высокотемпературных мраморах совместно с комплексом минералов/фаз, типичных для процесса карботермического восстановления металлов.

1. Методы исследования

С учетом экзотического состава оксисульфида Ca и Fe – потенциально нового минерала, принципиально важным было (1) установить химическую и фазовую однородность зерен; (2) установить наличие или отсутствие в его составе кислородосодержащих соединений – молекулярной H₂O, (OH)-, (CO₃)-, (SO₄)- и (SO₃)-групп; (3) подтвердить независимым методом количественное определение содержания кислорода, выполненное изначально методом SEM. В соответствии с этой задачей были выбраны соответствующие методы анализа.

Петрографические наблюдения были выполнены с помощью бинокулярного стереомикроскопа OLYMPUS SZ 51. Состав оксисульфида Ca и Fe и ассоциирующих с ним минералов был определен электронно-зондовым методом, преимущественно на электронном сканирующем микроскопе MIRA3-LMU (Tescan Orsay Holding) с системой микроанализа INCA Energy 450 + XMax 80 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd). Были изучены как плоскополированные шлифы, так и свежие сколы, напыленные углеродом (толщина слоя 15 – 25 нм). Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 1.5 нА, «живое» время набора спектров 20 с. Для контроля зонда и смещения энергетического спектра использовался Co⁰. Предел обнаружения для большинства элементов составляет 0.2 – 0.3 мас. % (3σ критерий). Погрешность определения основных компонентов ([C] > 10 мас. %), обычно не превышает 1 отн. %. Погрешность определения компонентов в интервале концентраций 1 – 10 мас. % составляет 2 – 6 отн. %. При концентрациях вблизи предела обнаружения погрешность может достигать величины 20 – 30 отн. % [6]. Определение макрокомпонентов и примесей Ca–Fe оксисульфида (включая количественное определение содержания кислорода) было проведено с использованием единого комплекта образцов сравнения: O (SiO₂), S (FeS₂) Fe, Ni, Mn, Cu и Zn (соответствующие металлы), K (ортоклаз), Sr (SrF₂). Поправки на матричный эффект вычислялись методом XPP в режиме расчёта «все элементы анализируемые». Содержание кислорода определялось по измеренным интенсивностям Kα-линии. Для снижения влияния микрорельефа исследуемой области на качество анализа применялся малый растр (10 мкм²), а не точечный зонд. Такой режим также позволил снизить деструктивное воздействие электронного пучка на изучаемый минерал. Результаты исследования свежих сколов позволили идентифицировать минеральные фазы, качественно определить их состав, изучить морфологию, а также поведение отдельных фаз под воздействием электронного зонда.

Независимое определение состава фазы «Ca–Fe–S–O» (включая определение O) было выполнено в шлифах классическим электронно-зондовым методом на микроанализаторе JXA–8100 (Jeol Ltd). Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, ток пучка 10 нА, диаметр зонда – 1 мкм. Рентгеновские интенсивности элементов регистрировались на пиках, соответствующих Kα-линий. Фон измеряли с обеих сторон от пика, обычно на расстоянии ± 2 мм. Время набора сигнала на пике и фоне составляло по 10 с. Матричные поправки рассчитывались по методу ZAF. Образцами сравнения выступали природные соединения: гематит (Fe, O), голубой диопсид (Ca, Si), пирротин (Fe), ортоклаз (K), шпинелиды (Ni, Mn, Cu, Zn). Пределы обнаружения компонентов составляют 0.05–0.25 мас. % по критерию 3σ, стандартное отклонение – 0.20–0.50 мас. %.

Рамановские спектры регистрировали на спектрометре LabRAM HR800 (Horiba Jobin Yvon) с использованием 532-нм эмиссионной линии Nd-лазера. Спектры регистрировались при различной мощности пучка (0.05 – 1.5 мВт) на поверхности образца, время накопления

сигнала для спектрального диапазона комбинационного рассеяния $0-1000\text{ см}^{-1}$ варьировало от 7 мин. (при 1.5 мВт) до 30 мин. (при 0.05 мВт).

2. Характеристика Ca-Fe оксисульфидов

2.1. Минеральные ассоциации

Оксисульфиды Ca и Fe образуют рассеянную вкрапленность в пирогенных спурритовых мраморах из бассейна Хатрурим (пустыня Негев, Израиль). Осадочным протолитом этих пород являются маастрихтские битуминозные мелы, а причиной их термических преобразований – воздействие высоких (до $750-800\text{ }^{\circ}\text{C}$) температур, развившихся вследствие близповерхностного выгорания рассеянного органического вещества самих мелов и горючего газа [7, 8]. Породообразующими минералами мраморов, наряду с кальцитом и спурритом ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)$), являются минералы супергруппы майенита ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\square_4(\text{OH},\text{F},\text{Cl}_2)]$) и браунмиллерит ($\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$). В образцах, где много Ca-Fe оксисульфидов, породообразующим является продукт гидратации извести (CaO) – портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Набор аксессуарных фаз несколько различается в различных образцах:

(1) мурунскит ($\text{K}_2(\text{Cu},\text{Fe})_4\text{S}_4$), ольдгамит (CaS), ZnS и FeS_2 ;

(2) мурунскит, ольдгамит, ZnS, частично окисленные сложные сульфиды Zn-Cu-Ni-Fe-K, частично замещающие фазу Ca-Fe оксисульфида;

(3) флюорапатит, периклаз (MgO), перовскит (CaTiO_3), ZnS, фаза (Zn,Ba)S, FeS_2 , Ca-содержащий FeS (до 4 мас. % Ca); расвумит (KFe_2S_3), смайтит ($(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_{11}$), Ca-содержащие сложные сульфиды (Zn, Cu, Fe) (7 мас. % Ca) и FeS (2 – 8 мас. % Ca);

(4) ольдгамит, FeS_2 , галенит.

На свежих сколах мраморов с неизменными зернами Ca-Fe оксисульфида ассоциируют агрегаты мельчайших чешуек Cu-Zn сплавов (латунь).

Породы гидратированы в малой степени, наряду с портландитом вторичные минералы представлены гидрогранатами и гидросиликатами Ca (CSHs), а также булфонтейнитом ($\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$).

2.2. Физические свойства

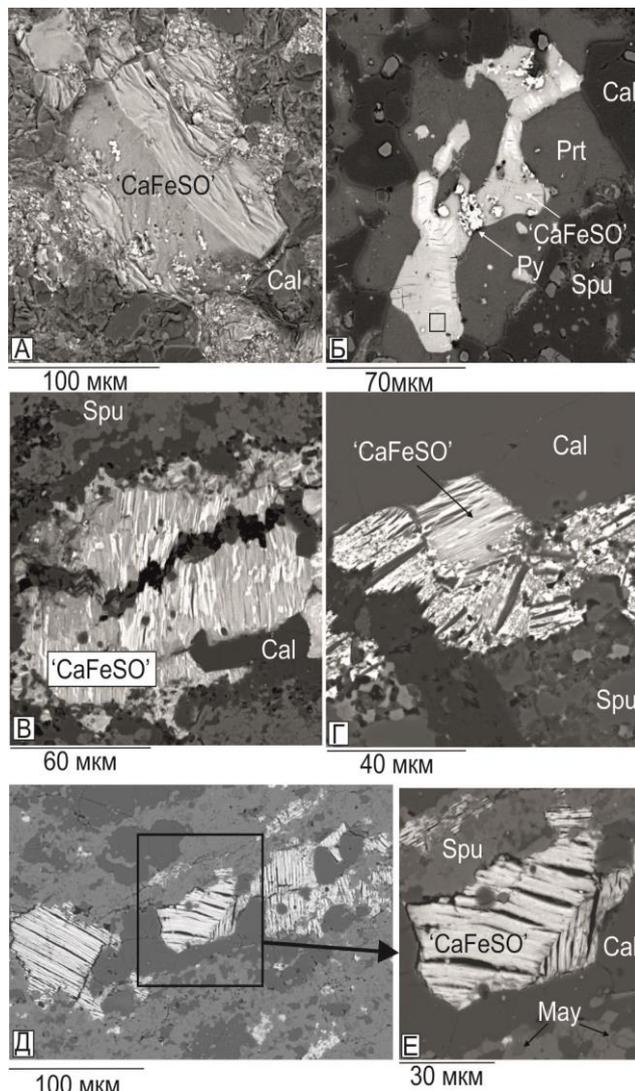


Рис. 1. Особенности морфологии Ca – Fe оксисульфида ('CaFeSO'). Фото в обратных рассеянных электронах (BSE): Свежее зерно – А – на сколе мрамора, Б – в полированном шлифе. Состав неизменной фазы (выделенное поле) проецируется в область I на рис. 2; В – Е зерна 'CaFeSO' различных стадий изменения. Отчетливо видна совершенная спайность. Более светлые участки измененной фазы обогащены Fe, а их составы проецируются в область II на рис. 2. Cal - кальцит, Prt – портландит, Spu – спуррит,

Благодаря характерному кремовому оттенку окраски, проявляющемуся как в обычном, так и в отраженном поляризованном свете, Ca-Fe оксисульфиды внешне напоминают пентландит. Форма зерен неправильная, обычны сростки нескольких индивидов, размером от 10 – 20 до 40 – 80 мкм. Наиболее крупные зерна (до 200 мкм) часто окружены обильным портландитом (рис. 1Б).

Минерал обладает весьма совершенной спайностью в одном направлении, легко расщепляется на тончайшие пластинки, часто слегка гофрированные. Расщепление ярче проявлено в индивидах, испытывающих изменение и/или замещение (рис. 1). Характерно расщепление по спайности и в ходе EDS анализа. В сечении перпендикулярном спайности, слегка измененные минералы на снимках BSE демонстрирует яркую светлую полосчатость (вследствие частичного выноса Ca и роста относительного содержания более тяжелого Fe). Твердость – 1 – 1.5. Минерал плохо поддается полировке, выкрашивается, растрескивается, на месте его зерен возникают каверны. Ca-Fe оксисульфиды весьма нестойки по отношению к слабым кислотам: заметное травление по краям зерен и плоскостям спайности (с выделением H₂S) фиксируется уже через 1 день их нахождения в ацетатном буфере (pH = 4.75). В слабых кислотах (1M уксусная) растворяется целиком.

2.3. Химический состав

Диаграмма Ca – Fe (рис. 2). иллюстрирует весь спектр составов Ca-Fe-O-S соединений, зафиксированный в изученных образцах. Они образуют линейный тренд между точками, отвечающими стехиометрии FeS₂ и CaS Среди изученных оксисульфидов преобладают составы с низким содержанием Ca (2.5 – 8 мас. %) и кислорода 4 – 14 мас. % (область II на рис. 2). Особенности морфологии и внутренней анатомии большинства таких зерен указывают на то, что они представляют собой измененные (вероятно, частично разложившиеся и гидратированные) Ca-Fe оксисульфиды. В изученных породах финальным продуктом изменения/замещения оксисульфидов неизменно является FeS₂, агрегаты которого развиваются по периферии и по трещинам и плоскостям спайности первичной фазы (рис. 1).

Среди десятков изученных зерен из 6 образцов только в одном из них были обнаружены отдельные крупные гомогенные зерна без следов изменений и локальные области в пределах зерен с участками начальных изменений (рис. 1 А, Б), которые продемонстрировали устойчиво повторяющиеся составы (в мас. %): Fe – 31.2 – 32.3; Ca – 13.3 – 14.5; O – 23.1 – 25.5; S – 26.0 – 28.0. Главными примесями являются (в мас. %): Ni (0.7 – 2.5); Mn (0.6 – 1.5); Cu (0.3 – 0.55); K (0.2 – 0.66); Zn (до 0.5). Сумма анализов – 97.2 – 99.9 мас. % (табл. 1). Они образуют компактную группу составов с 10 – 15 мас. % Ca и 30 – 34 мас. % Fe (рис. 2). Мы предполагаем, что данное соединение является первичным высокотемпературным Ca-Fe оксисульфидом (Ca₆Fe₉S₁₃O₂₄ или Ca₄Fe₆S₉O₁₆), тогда как прочие составы отражают различные степени его вторичных изменений.

Методом рамановской спектроскопии было установлено отсутствие в свежих зернах Ca-Fe оксисульфидов полос поглощения, характерных для H₂O, (OH)⁻, (CO₃)²⁻, (SO₄)²⁻, (SO₃)²⁻ – групп, что позволило исключить соответствующие соединения из числа носителей

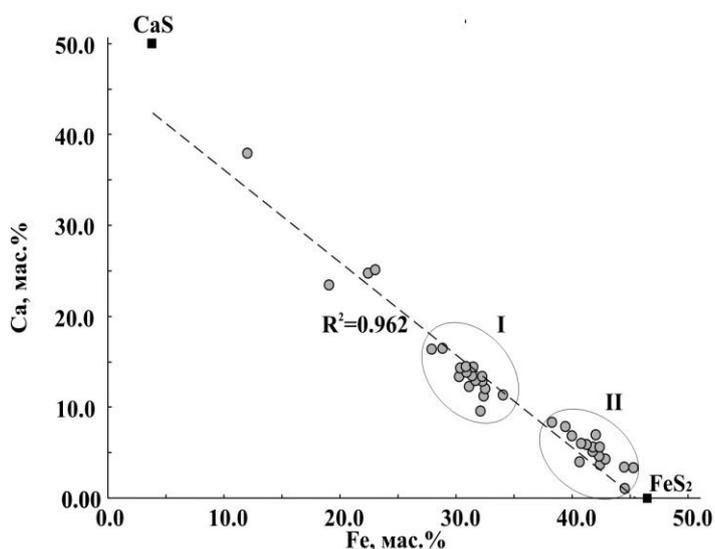


Рис. 2. Вариации составов природных Ca – Fe оксисульфидов (обл. I) и продуктов их вторичных изменений (обл. II). Данные количественного ЭДС-анализа на

кислорода и рассматривать его всецело как структурный компонент фазы Ca-Fe оксисульфида.

Таблица 1

Состав фазы Ca-Fe-S-O по результатам анализа EDS SEM (мас.%)

Компоненты									Сумма
Главные				Примеси					
Fe	Ca	S	O	Ni	Mn	Cu	Zn	K	
32.29	14.50	26.53	22.99	0.70	1.27	0.55	н.п.о.	0.23	99.06
33.21	14.42	26.81	22.58	0.37	1.28	0.30	0.31	0.40	99.68
32.59	14.43	26.50	22.81	1.04	1.00	0.34	0.32	н.п.о.	99.03
31.91	14.95	26.59	23.44	0.85	0.61	0.25	н.п.о.	0.54	99.14

Примечание: н.п.о. – ниже предела обнаружения.

3. Выводы

Оксисульфиды Ca и Fe наряду с разнообразными сульфидами Fe, Ni, Zn, Cu, K, Ba, Ca, браунмиллеритом и Cu-Zn сплавами являются аксессуарными минералами пирогенных спурритовых мраморов формации Хатрурим. Диапазон их составов достаточно широк (в мас. %): Fe – 31.2 – 32.3; Ca – 13.3 – 14.5; O – 23.1 – 25.5; S – 26.0 – 28.0. Однако морфологические особенности и фазовая гетерогенность зерен заставляют отнести его на счет вторичного изменения и разложения оксисульфида. Вместе с тем часть зерен демонстрирует устойчиво повторяющийся состав (в мас. %): (Fe – 31.0 – 32.0; Ca – 14.0 – 15.0; O – 22.0 – 23.0; S – 26.0 – 27.0), не имеющий аналогов среди известных нам природных и синтетических соединений.

Особое внимание было уделено прямому определению содержания кислорода методами микронзондового анализа и ЭДС, которые дали очень близкие результаты. Тем не менее, оптимальным для анализа оксисульфида Ca и Fe был признан метод ЭДС, поскольку он в минимальной степени повреждает образец, неустойчивый под электронной бомбардировкой. Способность метода ЭДС одновременно регистрировать излучение всех элементов многокомпонентного образца особо ценная, так как позволяет обнаружить все основные элементы неизвестной фазы.

По таким свойствам, как низкая твердость и весьма совершенная спайность, оксисульфид Ca и Fe (стехиометрии $\text{Ca}_6\text{Fe}_9\text{S}_{13}\text{O}_{24}$ или $\text{Ca}_4\text{Fe}_6\text{S}_9\text{O}_{16}$) схож с известными оксисульфидами Sb, Pb и Fe, а также подобен синтетическим соединениям $\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{S}_3\text{O}_4$, CaFeSO [9]. Недавно выполненная расшифровка структуры соединения CaFeSO выявила наличие в ней ярко выраженного слоистого мотива, подобного структурам ZnCaOS и MoS_2 [10], который, по видимому, присутствует и в структуре обнаруженного нами природного Ca-Fe оксисульфида, определяя направление и качество спайности.

Процесс природного синтеза оксисульфидов Ca и Fe, вероятно, был близок к технологическому процессу карботермического восстановления сульфидных руд [4, 5], который реализуется при атмосферном давлении в присутствии углерода (C^0) и при участии CaO или CaSO_4 . Температура прокаливания сульфидов железа (FeS , FeS_2) составляет 900 °C; сульфида цинка – 1000 °C; халькопирита – 900 – 1100 °C; смеси $\text{FeS-Ni}_3\text{S}_2$ – 1250 °C. Промежуточными продуктами этих процессов, наряду с металлами или их сульфидами, также являются безводные оксисульфиды Ca и халькофильных элементов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn, Ni^{3+}); побочными – ольдгамит (CaS), ферриты кальция ($n\text{CaO}\cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$) и оксисульфиды Ca и Fe различной стехиометрии: $\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{S}_3\text{O}_6$, $\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{S}_3\text{O}_4$, CaFeSO , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Мраморы возникли при восстановительном прокаливании маастрихтских битуминозных мелов, обогащенных серосодержащим керогеном и халькофильными элементами (Zn, Ni, Cu). Охарактеризованная нами фаза является, насколько нам известно, первым природным оксисульфидом, возникшим в высокотемпературных ангидритных условиях.

Библиографический список

1. Dill H.G. The origin of a hypogene sarabauite-calcite mineralization at the Lucky Hill Au-Sb mine Sarawak, Malaysia / H.G. Dill, E.E. Horn // Journal of Southeast Asian Earth Sciences. – 1996. – V. 14. – Is. 1/2. – P. 29–35.
2. Polat I. Microstructural, optical and magnetic properties of cobalt-doped zinc oxysulfide thin films / I. Polat, S. Aksu, M. Altunbas, E. Bacaksiz // Materials and chemistry physics. – 2011. – V. 130. – P. 800–805.
3. Cheng Q. Electrodeposition of Zn(O,S) (zinc oxysulfide) thin films: exploiting its thermodynamic and kinetic processes with incorporation of tartaric acid / Q. Cheng, D. Wang, H. Zhou // Journal of Energy Chemistry. – 2017. – DOI 10.1016/j.jechem.2017.07.020.
4. Kutsovskaya M.L. Recovery of lime, sulfur, and iron from gypsum and pyrite wastes / M.L. Kutsovskaya, M.T. Hepworth, J.R. McGaa // Industrial & Engineering Chemistry Research Fuel and Energy abstracts. – 1996. – V. 35. – Is. 5. – P. 1736–1746.
5. Rosenqvist T. Phase equilibria in the pyrometallurgy of sulfide ores / T. Rosenqvist // The Extractive Metallurgy Lecture The Metallurgical Society of AIME. – 1978. – Vol. 9. – Is. 3. – P. 337–351.
6. Лаврентьев Ю.Г. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? / Ю.Г. Лаврентьев, Н.С. Карманов, Л.В. Усова // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 8. – С. 1473–1482.
7. Burg A. Geology of the Hatrurim Formation ("Mottled Zone") in the Hatrurim basin / A. Burg, A. Starinsky, Y. Bartov, Y. Kolodny // Israel Journal of Earth Science. – 1991. – V. 40. P. 107–124.
8. Sokol E. Natural analogues of belite sulfoaluminate cement clinkers from Negev desert, Israel / E. Sokol, S. Kokh, Ye. Vapnik, V. Thiéry, S. Korzhova // American Mineralogist. – 2014. – V. 99. P. 1471–1487.
9. Селиванов Е.Н. Состав, структура и термическое расширение $\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{S}_3\text{O}_6$ и CaFeSO / Е.Н. Селиванов, В.М. Чумарев, Р.И. Гуляева, В.П. Марьявин, А.Д. Вершинин, А.А. Панкратов, Е.С. Корепанова // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. – № 8. – С. 969–974.
10. Jin S.F. Two-dimensional magnetic correlations and partial long-range order in geometrically frustrated CaOFeS with triangle lattice of Fe ions / S.F. Jin, Q. Huang, Z.P. Lin, X.Z. Wu, T.P. Ying, G. Wang, X.L. Chen // Physical review – 2015. – В. 91. – 094420. – P. 1–8.



УДК 581.1.03.

М.А.Живетьев¹, И.М. Романова²

БИОИНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ В ЭКОЛОГИИ ХВОЙНЫХ И ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ

Аннотация. Целью данной работы стала практическая реализация статистических методов анализа с помощью среды программирования R и Statistica 7.0 для определения зависимости между абиотическими факторами и биотическими характеристиками растений. Проведены дисперсионный и корреляционный анализы, а также применены методы многомерной статистики для выявления влияния внешних условий на биохимический состав хвои сосны и листьев лекарственных растений пяти видов.

Ключевые слова. Среда программирования R, Statistica, хвоя сосны, лекарственные растения.

Об авторах:

¹ К.б.н., н.с., Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, магистрант, Институт высоких технологий ИРНИТУ, г. Иркутск, nik.19@mail.ru

² Ведущий инженер, Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, Иркутск, irina170885@mail.ru

—•—

M. A. Zhivetyev, I. M. Romanova

BIO-ECOLOGICAL ANALYSIS OF CONIFERS AND HERBACEOUS PLANTS

Abstract. *The aim of this work was the practical implementation of statistical methods of analysis using the R programming and Statistica 7.0 to define dependencies between abiotic factors and biotic characteristics of plants. Correlation analyses of variance were conducted, as well as applied multivariate statistical methods to detect the influence of external conditions on the biochemical composition of the pine needles and leaves of five species of medicinal plants.*

Keywords. *R programming, Statistica, pine needles, herbs.*

Введение

Появление первых автоматических счетно-вычислительных машин, а позднее ЭВМ и персональных компьютеров, существенно расширили возможности в вычислительных операциях над большими массивами чисел. Параллельно шло совершенствование математического инструментария и методов статистического анализа. Результатом развития этих направлений стало то, что любой современный исследователь получил возможность привлекать широкий спектр универсальных программ для обработки и осмысления полученных им научных данных. Бурное развитие прикладной статистики за последние десятилетия привело к тому, что без ее применения не обходится ни одна качественная научная публикация во всех отраслях и дисциплинах, включая биологические науки. Все сильнее приходит осознание того, что без правильной статистической обработки данных невозможно получить научно-обоснованных выводов [1].

Не вызывает сомнения актуальность расширения применения математического и статистического инструментария для решения прикладных задач – в биологии и экологии, фармацевтике, медицинских и других науках [2]. Современные технологии обработки данных позволяют выявлять закономерности, которые человек самостоятельно сделать не в состоянии.

Ранее нами на основании полученных экспериментальных данных по хвойным и лекарственным растениям Прибайкальского региона были сделаны предварительные выводы, но без привлечения статистического и программного инструментария.

Еще в 1992 году А.И. Орлов утверждал [1], что без применения статистических методов научный потенциал используется далеко не в полной мере. Применение статистических методов как вид инженерной деятельности дает дополнительный стимул развития другим наукам, как это наблюдается на стыке любых дисциплин. В России до сих пор сохраняется разрыв между наукой о методах обработки данных и практикой их использования. Тем не менее, этот разрыв сокращается, в том числе за счет адаптации накопленных в прикладной математической статистике методов для нужд исследователей, например, через создание программных продуктов. Поэтому целью дальнейшей работы стала практическая реализация статистических методов анализа с помощью среды программирования R и Statistica 7.0 для определения зависимости между абиотическими факторами и биотическими характеристиками растений.

1. Дисперсионный анализ влияния внешних условий на состав жирных кислот в хвое сосны обыкновенной

Из абиотических факторов для анализа были выбраны: температура атмосферного воздуха и количество атмосферных осадков. Биохимические данные, полученные на базе СИ-ФИБР СО РАН, включали содержания 32-х разных жирных кислот в хвое сосны сибирской, отобранной ежемесячно в разных географических точках Иркутской области – деревне Олха и поселке Мельничная Падь, заведомо отличающихся по температурам атмосферного воздуха и выпадению осадков. Дополнительным усложняющим аспектом было проведение отбора хвои четырех разных возрастов – от нуля (новая, молодая хвоя) до трех лет. Получившийся в итоге массив данных было проблематично осмыслить без привлечения статистических расчетов.

Метод дисперсионного анализа, или Analysis of Variance (ANOVA), был разработан Р. Фишером и используется для анализа связи между количественной зависимой переменной (Y) и качественными независимыми переменными или факторами (X_1, \dots, X_n). В качестве таких факторов, не допускающих количественного описания, могут быть пол, биологический вид, год, тип почвы или вносимых удобрений и др. Конкретные значения фактора именуют его уровнями, количество которых должно быть не менее двух [3].

Дисперсионный анализ основывается на разложении (анализе) общей дисперсии (варьирования) зависимой переменной на компоненты, каждая из которых соответствует определенному источнику изменчивости измеряемой переменной [3].

Выделяют однофакторный дисперсионный анализ, который применяется для исследования влияния только одного фактора на количественную переменную. Результаты однофакторного дисперсионного анализа в общем виде представляются в виде сумм квадратов с указанием степеней свободы и последующего вычисления среднего квадрата и их отношений с указанием уровня значимости p [3].

В случаях, когда $p < 0.05$, можно делать обоснованный вывод, что фактор влияние оказывает.

На первом этапе осуществили однофакторный дисперсионный анализ по тесту Краскела-Уоллиса содержания жирных кислот попарно с такими факторами как место произрастания и возраст хвои (табл. 1).

Таблица 1.

Результаты однофакторного дисперсионного анализа содержания жирных кислот в хвое сосны в зависимости от места произрастания деревьев и возраста хвои (по тесту Краскела-Уоллиса в R), значения $p < 0,05$ помечены звездочкой

Формула жирной кислоты	P от места произрастания	P от возраста хвои
C12:0	0,002*	0,097
C12:0-i	0,317	0,500
C14:0	0,085	0,003*
C15:0	0,148	0,054
C15:0-a	0,154	0,001*
C16:0	0,344	0,984
C16:1(n-5)	0,146	0,002
C16:1(n-7)	0,071	0,486
C16:1(n-9)	0,602	0,374
C16:1(n-11)	0,317	0,500
C16:2	0,154	0,217
C16:2(n-6)	0,079	0,135
C17:0	0,352	0,065
C16:3(n-3)	0,158	0,826
C18:0	0,867	0,536
C18:1(n-9)	0,171	0,004*
C18:1(n-7)	0,591	0,240
C18:2(n-6)	0,00002*	0,0168*
C18:2(5,9)	0,681	0,889
C18:3(5,9,12)	0,858	0,997
C18:3(n-3)	0,854	0,528
C18:4(5,9,12,15)	0,001*	0,484
C20:0	0,008*	0,023*
C20:1(n-9)	0,558	0,512
C20:2(n-9)	0,240	0,214
C20:3(5,11,14)	0,092	0,011*
C20:3(7,11,14)	0,786	0,019*
C20:3(11,14,17)	0,031*	0,980
C20:4(5,11,14,17)	0,266	0,046*
C20:4(5,8,11,14)	0,079	0,9453
C22:0	0,931	0,0014*

Для трех жирных кислот выявлена достоверная зависимость только от места произрастания, для семи – от возраста хвои, и для двух кислот – от обоих факторов. Причем наименьшие значения p были характерны для линолевой кислоты $C_{18:2}(n-6)$ – одной из ключевых жирных кислот всего растительного царства и преобладающей в тканях хвойных.

Результаты были визуализированы с использованием возможностей среды R и были представлены 64 рисунками, первая половина которых отражала зависимость содержания жирных кислот от места произрастания, а вторая – от возраста хвои.

Очевидно, такое разнообразие рисунков хорошо для конкретизации каждого частного случая, но громоздко и потому неудобно для осмысления совокупности данных. Поэтому далее была привлечена многомерная статистика.

2. Многомерная статистика в изучении хвои сосны обыкновенной

На втором этапе были взяты по возможности уже все известные параметры окружающей среды, морфометрические и биохимические данные по хвое в д. Олха и п. Мельничная Падь. Всего получилось 56 переменных, характеризующих каждую пробу: место отбора, возраст хвои, год отбора, месяц отбора, сумма осадков за месяц, температура среднемесячная, среднесуточная температура в день отбора проб, длина хвоинок, сырой вес хвои, сухой вес хвои, активность пероксидазы, шесть изоформ фермента пероксидаза, 32 жирные кислоты, сумма насыщенных (НЖК) и ненасыщенных (ННЖК) жирных кислот, коэффициент насыщенности (К) и индекс двойных связей (ИДС) и активность ферментов, осуществляющих взаимопревращения жирных кислот (SDR, ODR и LDR).

Если в одномерной математической статистике результаты наблюдений сводятся к одному действительному числу, то в многомерном статистическом анализе результат наблюдения за объектом описывается несколькими числами, то есть вектором значений фиксированного числа чаще количественных, но иногда и качественных признаков, изученных у объекта [4].

На практике для осуществления математической статистики (как совокупности методов обработки данных) требуется привлекать компьютер и программы расчета, по возможности соответствующих современному научному уровню [4].

Расчеты по методу главных компонент, выполненные как в R, так и в Statistica 7.0, позволили выявить сильное влияние количества выпавших осадков на активность пероксидазы в тканях хвои сосны. Выраженного влияния температуры атмосферного воздуха на активность пероксидазы в течение года не прослеживалось. Причем среднемесячные температуры не влияли на активность фермента, а более высокие температуры воздуха непосредственно в день отбора проб оказывали незначительное положительное влияние на активность пероксидазы. В то же время, недостаточное выпадение осадков относительно сильно увеличивало активность этого фермента.

Так как увеличение активности пероксидазы считается маркером стрессового состояния, можно статистически обоснованно утверждать, что по всей видимости оводненность тканей для хвойных является более критичной, чем температура окружающей среды.

Ниже приведены нагрузки главных компонент для всего массива данных (табл. 2).

Нагрузки компонент являются вершинами векторов в двух или трехмерном пространстве. По этим числовым значениям можно построить в новых координатах главных компонент график сразу со всеми 56 точками, соответствующим исходным 56 параметрам внешней среды и биохимическим характеристикам. Для простоты восприятия, можно построить несколько графиков по отдельным группам параметров.

Для интерпретации результатов важно понимание того, что перпендикулярные вектора – это нулевая корреляция (нет зависимости), а разнонаправленные – обратная, а близость вершины векторов к началу координат свидетельствует о минимальной зависимости от других параметров и факторов. В результате можно видеть в одной системе координат и зависимые и независимые параметры.

Метод главных компонент позволил выявить ряд закономерностей. Так, год и месяц отбора имели близкое влияние, которое коррелировало с температурами (которые тоже почти совпадали, сливаясь в одну точку) и осадками. Таким образом, на погодные условия влияли год отбора и месяц, а не место произрастания сосны. Это понятно, потому что п. Мельничная Падь и д. Олха расположены относительно близко и метеорологические условия в этих точках не сильно отличались.

Наоборот, морфометрические показатели зависели от возраста хвои, что очевидно, и места произрастания, а не от времени года. Причем более информативным показателем, отражающим влияние точки сбора и возраста хвои, выступает длина хвоинок, а не ее вес. Однако, к сумме осадков был ближе всего сырой вес хвоинок.

Ближе всего к началу координат оказалась общая активность пероксидазы, активность которой несколько уменьшалась в ответ на увеличение выпадения осадков и повышение температуры. И наоборот, слабая положительная корреляция активности фермента наблюдается в ответ на увеличение возраста хвоинок и ростовые характеристики.

Таблица 2.

Нагрузки трех первых главных компонент, рассчитанные в Statistica 7.0

Изученные параметры	Главные компоненты		
	1	2	3
Место отбора	-0,32839	0,274442	-0,540292
Возраст хвои	-0,38832	0,141604	0,263034
Год отбора	0,08149	-0,201429	-0,465276
Месяц отбора	0,03239	-0,285057	0,127400
Сумма осадков за месяц	0,05828	-0,326146	-0,454600
Температура среднемесячная	0,14708	-0,537734	-0,554270
Средняя температура в день отбора проб	0,15606	-0,546726	-0,499960
Длина хвоинок	-0,39645	0,016154	-0,500890
Вес хвои (сырая масса)	-0,33182	-0,033800	-0,573737
Вес хвои (сухая масса)	-0,35376	0,013055	-0,542348
Активность пероксидазы	-0,02371	0,099862	-0,175617
Изоформа 1	0,03818	-0,176480	-0,086683
Изоформа 2	-0,23937	-0,073363	0,350456
Изоформа 3	-0,08679	0,143149	0,390526
Изоформа 4	-0,02023	0,161188	0,060058
Изоформа 5	0,02022	0,233518	0,397025
Изоформа 6	-0,04489	-0,276575	0,262244
C12:0	-0,02337	-0,285674	0,368324
C12:0-i	-0,05791	-0,224110	0,057068
C14:0	-0,32825	-0,160018	0,320444
C15:0	0,75779	-0,099444	0,010527
C15:0-a	0,68553	-0,191931	-0,167707
C16:0	-0,81643	-0,308768	-0,033954
C16:1(n-5)	0,92371	-0,180209	-0,187502
C16:1(n-7)	0,70674	0,296021	-0,023174
C16:1(n-9)	0,60884	-0,046569	-0,239989
C16:1(n-11)	0,02410	0,096713	-0,024522
C16:2	0,37369	0,037697	-0,080368
C16:2(n-6)	0,00242	0,529092	0,029380
C17:0-a	-0,01590	0,032851	0,219882
C17:0	-0,18077	-0,143453	0,013935
C16:3(n-3)	0,07147	0,172813	0,288968
C18:0	-0,42513	-0,527503	-0,110128
C18:1(n-9)	-0,31736	0,607121	-0,233005
C18:1(n-7)	0,66957	0,039266	0,019307
C18:2(n-6)	-0,70059	0,466292	-0,171800
C18:2(5.9)	0,43985	0,282073	-0,021140

C18:3(5.9.12)	0,82973	0,110699	0,024427
C18:3(n-3)	-0,78584	-0,330810	-0,009493
C18:4(5.9.12,15)	0,53896	0,243305	0,407978
C20:0	0,92323	-0,181779	-0,113387
C20:1(n-9)	0,78372	0,205282	-0,010138
C20:2(n-9)	0,04666	0,573998	0,143021
C20:3(5.11.14)	-0,43196	0,458700	0,286307
C20:3(7.11.14)	-0,01312	0,462625	0,181296
C20:3(11.14.17)	0,82805	0,000701	0,046839
C20:4(5.11.14.17)	0,26623	0,454402	0,222424
C20:4(5.8.11.14)	0,00409	0,142818	0,111665
C22:0	-0,33137	0,186181	0,513820
НЖК	0,04180	-0,842251	0,353984
ННЖК	-0,04037	0,831481	-0,379921
К	-0,04244	0,817998	-0,375147
ИДС	0,03000	0,424802	0,127786
SDR	0,05814	0,784810	0,002118
ODR	0,11128	-0,624411	0,197286
LDR	-0,09235	-0,619467	0,291584

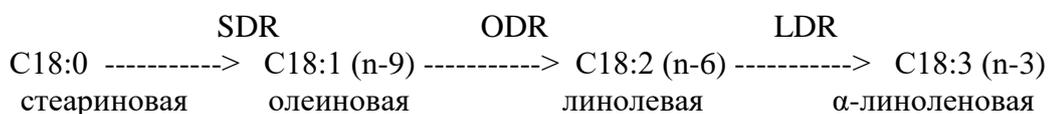
Сильнее выражено влияние отдельных изоформ пероксидазы.

По расположению вершины вектора каждой из изоформ пероксидазы можно говорить с какими факторами и показателями каждая из них находится во взаимозависимости. Так, изоформа 2 по всей видимости связана с ростовыми процессами в хвое, а изоформа 1 – с увеличением температуры и обильными осадками. Изоформа 4 сильнее всего коррелирует с возрастом хвои.

Так как суммарная активность фермента складывается из работы каждой из изоформ, то неудивительно, что при разнонаправленной работе каждой из изоформ, общая активность пероксидазы относительно стабильна.

На жирнокислотный состав могут воздействовать изоформы пероксидазы под номерами 6, 3 и 5. Причем, если изоформа 6 коррелирует с насыщенными жирными кислотами и синтезом стеариновой и α -линоленовой жирных кислот и работой десатураз, выраженных индексами ODR и LDR, то изоформы 5 и 3, наоборот, способствуют синтезу ненасыщенных жирных кислот, увеличению индекса двойных связей и SDR.

Суммы ННЖК и НЖК находятся в достоверной сильной обратной зависимости у противоположных концов оси первой главной компоненты. Это логично связано с тем, что увеличение суммы ННЖК неминуемо приводило к уменьшению содержания НЖК, из которых те синтезируются:



Более высокие температуры сопровождались увеличением суммы НЖК, LDR, ODR, содержания стеариновой (C18:0) и лауриновой (C12:0) кислот.

Обращает на себя внимание то, что другие (и большинство) насыщенных жирных кислот находятся «по экватору» графика, причем в основном ниже нуля по второй оси. Это физиологически объяснимо: они вносят меньший вклад в содержание НЖК хвои, при этом имея более высокие температуры плавления и межфазового перехода, поэтому коррелируют с более высокими температурами.

Наоборот, ненасыщенные жирные кислоты в подавляющем большинстве расположены в верхней и «экваториальной» части рисунка.

S17a занимает самый центр графика и является самой ни с чем не зависимой, что не удивительно, учитывая ее следовые количества в пробах.

Наличие в центре (вблизи координаты (0,0)) скопления большинства данных может быть связано, во-первых, с тем, что они являются малозависимыми, а во-вторых может быть обусловлено низкой дисперсией главных компонент в данном конкретном анализе.

3. Корреляционный анализ применительно к лекарственным растениям Прибайкалья

Целью любой науки является выявление связей и закономерностей между признаками или характеристиками окружающего мира – будь то язык, культура, живая или неживая материя. Соответственно для изучения интересующей исследователя зависимости или закономерности между двумя характеристиками требуется доказать наличие связи между ними и изучить эту связь. Для этого чаще всего в экологии используют корреляционный анализ [5]. Этот статистический метод относительно прост и легко применим на практике, чем обусловлено предпочтение в его использовании. При нормальном распределении обоих сравниваемых параметров статистические выводы базируются на выборочном коэффициенте линейной корреляции, по Пирсону. Если оба или один из параметров распределен по ненормальному закону, то используются коэффициенты ранговой корреляции Кендалла или Спирмена, а для дискретных качественных признаков – критерий хи-квадрат [5].

В работе использовались метеорологические сведения о температуре атмосферного воздуха в Иркутске и Иркутской области и научно-исследовательские данные по содержанию водорастворимых сахаров в листьях лекарственных растений пяти видов: одуванчик лекарственный, подорожник большой, тысячелистник азиатский, манжетка городковатая и вероника дубравная. Для выявления взаимосвязи этих двух параметров использовались возможности среды программирования R для расчета корреляции.

Результаты проведенного теста Шапиро-Уилка на нормальность распределения выборки и рассчитанные ею коэффициенты корреляции сведены в таблицу 3.

Таблица 3.

Результаты вычисления вероятности принятия нулевой гипотезы и корреляции среднесуточных температур с содержанием водорастворимых сахаров в листьях растений пяти биологических видов

Вид растения	Тест на нормальность распределения Шапиро-Уилка				Коэффициенты корреляции	
	Среднесуточная температура		Концентрация сахаров		по Пирсону	по Спирману
	W	P	W	P	Cor	Rho
Одуванчик	0.83730	0.04096	0.87822	0.12450*	-0.834898	-0.7090909*
Подорожник	0.83730	0.04096	0.84389	0.04911	-0.8570318*	-0.5636364
Тысячелистник	0.83730	0.04096	0.88340	0.14270*	-0.8488697	-0.6727273*
Манжетка	0.82378	0.12480*	0.83888	0.16190*	-0.9210742	-0.9000000*
Вероника	0.82378	0.12480*	0.84474	0.17840*	-0.984773	-0.6000000*

В случаях, когда хотя бы один из $p > 0,05$ (в таблице помечены звездочкой «*»), мы смотрим коэффициент корреляции по Спирману (тоже помечен), иначе – коэффициент корреляции по Пирсону (для подорожника).

В целом, на основании проведенного статистического анализа можно утверждать, что во всех случаях наблюдается обратная корреляция температуры и содержания сахаров в листьях растений, причем довольно высокая – от 60% у вероники и 67,3 у тысячелистника, до 85,7 у подорожника и 90% для манжетки. Иными словами, минус перед значением соответствующего коэффициента свидетельствует о том, что при понижении температуры воздуха происходит увеличение содержания сахаров в листьях растений. Меньше всего эта закономерность прослеживается у тысячелистника и вероники, а сильнее у подорожника и манжетки.

Выявленная закономерность имеет физиологическое объяснение. Сахар в тканях растений, в частности в цитоплазме и межклетниках, препятствует образованию льда при понижениях температуры, тем самым спасая растения от гибели при низких температурах.

В дальнейшем планируется показать другие возможности R-программирования для об-счета биологических данных с целью математически обоснованного выявления сложных взаимосвязей растительного организма с окружающей средой.

Библиографический список

1. Орлов А. И. О современных проблемах внедрения прикладной статистики и других статистических методов (обобщающая статья) / А. И. Орлов // Заводская лаборатория. – 1992. – №1. – С. 67–74.
2. Смагунова О. Н. Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие / О. Н. Смагунова, О. М. Карпукова. – Ростов н/Д: Феникс, 2012. – 346 с.
3. Мятлеев В. Д. Теория вероятностей и математическая статистика. Математические модели: учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений (Университетский учебник. Высшая математика и ее приложения к биологии) / В. Д. Мятлеев, Л. А. Панченко, Г. Ю. Ризниченко, А. Т. Терехин. – М.: Издательский центр «Академия», 2009. – 302 с.
4. Орлов А. И. Вероятность и прикладная статистика: основные факты: справочник. / А. И. Орлов. – М.: КНОРУС, 2010. – 192 с.
5. Шипунов А. Б. Наглядная статистика: используем R! / А. Б. Шипунов, Е. М. Балдин, П. А. Волкова, А. И. Коробейников, С. А. Назарова, С. В. Петров, В. Г. Суфиянов. – М.: ДМК Пресс, 2014. – 298 с.



УДК 550.812.1: 553.81: 550.4(571.56-15)

Д.В. Иванов¹, А.В. Толстов², В.В. Иванов³

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОИСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЛМАЗОВ В ПРЕДЕЛАХ АЛАКИТ-МАРХИНСКОГО КИМБЕРЛИТОВОГО ПОЛЯ

Аннотация. Приведены сведения о поисках кимберлитовых тел с использованием геохимических исследований. Сформулировано их целевое назначение применительно к территории Алакит-Мархинского кимберлитового поля Далдыно-Алакитского алмазоносного района Якутской алмазоносной провинции (Западная Якутия). Разработана схема обработки аналитических результатов и методика их интерпретации. Выделены группы геохимических аномалий по основным индикаторным элементам, сделаны выводы о важности геохимической информации в прогнозно-поисковых целях.

Ключевые слова: геохимические базы данных, кимберлиты, ореолы, аномалии.

Об авторах:

¹ – главный специалист по разведке/эксплоразведке ОГРП Вилюйской ГРЭ АК «АЛРОСА» (ПАО), п. Айхал, ivanovdv@alrosa.ru

² – доктор геолого-минералогических наук, директор НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО), к. Мирный, tolstov@igm.nsc.ru

³ – кандидат геолого-минералогических наук, главный геолог АГРП Вилюйской ГРЭ АК «АЛРОСА» (ПАО), п. Айхал, ivanovvv@alrosa.ru

D.V. Ivanov, A.V. Tolstov, V.V. Ivanov

GEOCHEMICAL PROSPECTING OF DIAMOND DEPOSITS WITHIN THE ALAKIT-MARKHA KIMBERLITE FIELD BOUNDS

Abstract. *The paper presents kimberlite bodies prospecting information received according to the geochemical analyses results. Herein we have formulated its destination with reference to the Alakit-Markha Kimberlite Field located within the Daldyn-Alakit diamondiferous area of the Yakutian diamondiferous province (Western Yakutia), developed the outline of analytical data processing and interpreting procedure, laid out the groups of geochemical anomalies by the major indicator elements, made up a conclusion of geochemical data significance for prospecting prognosis purposes.*

Keywords: *Geochemical Data Bases, Kimberlites, Aureoles, Anomalies*

Наряду с использованием традиционных геологических и геофизических методов геохимические исследования занимают заметное место при поисках новых источников алмазного сырья [1-3]. В последнее время целесообразность применения геохимических методов при поисках кимберлитов зачастую оспаривается, однако, по нашему мнению, их неоспоримые преимущества – в получении или подтверждении прямых и косвенных признаков наличия кимберлитовых проявлений на локальных территориях [4,5].

Целевым назначением поисковых прикладных геохимических исследований в Алаakit-Мархинском поле являются:

- выявление геохимических аномалий, имеющих предположительно кимберлитовую природу;
- геохимические исследования различных аномалий, рекомендованных для заверки буровыми работами.

Подготовка перспективных по геохимическим исследованиям участков начинается с камеральной обработки всех имеющихся аналитических результатов, которая выполняется по следующей стандартной методике:

1. Создание первичной базы данных. Качественные поля: номер по порядку, номер скважины, номер отобранной геохимической пробы, глубина отбора пробы (интервал), длина пробы, координаты устья скважины (в системе GRID), наименование участка работ, опробованная литологическая разность, возрастной индекс, номер пласта ГИС. Количественные поля: результаты анализа по каждой пробе. Создание первичных баз данных проводится с использованием программы «Microsoft Excel 2016».

2. Деление базы данных на однородные массивы по принадлежности к определенному геологическому подразделению, литологическому составу, номеру пласта ГИС и т.д. По всем выборкам определяется следующие параметры: среднее содержание, стандартная ошибка определения среднего содержания, стандартное отклонение, эксцесс, асимметрия, размах выборки (минимальное и максимальное значения), максимально аномальное значение [6]. Расчет статистических параметров проводится во встроенном в программу «Excel» пакете «анализ данных».

3. Создание модифицированной базы данных. Проводится нормирование содержаний элементов на величину геохимического фона и переход от абсолютных значений к коэффициентам контрастности ($КК = \frac{\text{содержание элемента}}{\text{фоновое содержание элемента конкретной выборки}}$). Частью создания модифицированной базы данных является расчет величин различных мультипликативных (аддитивных) показателей и индикаторных отношений.

4. Составление ранжированных рядов элементов выделенных аномалий выполняется по распространенной методике [1]. По каждой пробе выделяются химические элементы и компоненты с аномальными содержаниями и располагаются в порядке убывания величин КК [6]. Ранжированный ряд определяет формационный тип аномалии.

5. Составление карт геохимических аномалий, выявленных при опробовании пород терригенно-карбонатного цоколя (первичные ореолы) и подошвенной части базальных горизонтов каменноугольного возраста (погребенные вторичные ореолы и потоки рассеяния) на каждый участок работ по объекту [6,7].

6. Анализ и обобщение всех материалов, полученных при камеральной обработке геохимических данных, на основании которых делаются основные выводы и приводятся рекомендации по дальнейшему направлению поисков.

Интерпретация геохимических материалов основана на анализе результатов десятков тысяч спектральных и рентгеноспектральных анализов проб, отобранных по керну поисковых скважин. Формирование выборок, являющихся основой обработки геохимических данных, осуществляется с учетом стратиграфии и геологического строения конкретных поисковых участков, литологического или петрографического составов опробованных пород, их петрохимической однородности и принадлежности к определенному структурному ярусу [7].

Последующее выделение геохимических аномалий проводится на основе корреляционных матриц, рассчитанных для пород терригенно-карбонатного цоколя (остальные структурные ярусы наследуют их геохимические характеристики) и поисковой направленности проведенных работ [8]. Расчет коэффициента парной корреляции проводится для 1% уровня значимости.

При анализе элементного состава выделенных геохимических аномалий, как правило, выясняется, что большая их часть является гетерогенной и полихронной, одновременно несущей признаки различных геохимических формационных типов, что существенно осложняет окончательную интерпретацию данных. Поэтому, в некоторой мере условно, с учетом интенсивности проявления, очередности расположения в ранжированном ряду, абсолютных концентраций химических элементов и мультипликативных компонентов аномалии формируются по группам.

При опробовании кимберлитовмещающих нижнепалеозойских пород верхней части терригенно-карбонатного цоколя и базальных горизонтов каменноугольного возраста, выделяются следующие группы геохимических аномалий:

1. Аномалии полиметаллического формационного типа, включая аномалии, осложненные присутствием элементов-индикаторов пород трапповой формации и группы редкоземельных элементов.

Формационный тип определяется цепочкой взаимокоррелирующихся элементов Ag-Ba-Pb-As-Zn-Co при участии Cu, Mo, Sn, S (отсутствие прямой корреляции между указанными элементами наблюдается в связи с разными занимаемыми положениями в системе: подрудные-нижнерудные-рудные-верхнерудные-надрудные элементы [6,8]).

Как правило, аномалии этого типа приурочены к разрывным нарушениям, для которых характерны повышенные содержания Се, что является дополнительным диагностическим признаком. Аномалии полиметаллического формационного типа наиболее древние, определены геохимической специализацией пород карбонатного цоколя в период его становления как структурно-тектонического яруса.

2. Аномалии, связанные с внедрением пород трапповой формации, включая аномалии, осложненные присутствием редкоземельных элементов и элементов-индикаторов полиметаллического формационного типа. Эта группа аномалий характеризуется цепочкой взаимокоррелирующихся элементов $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{V}-\text{Sc}-\text{Ni}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ при активном участии Ga, Cu, MnO, P_2O_5 , Cr, Zn, Co.

Разрывные нарушения, определяющие внедрение пород трапповой формации, имеют повышенные содержания Се, Nd, Y. Аномалии группы фактически являются породными, но, тем не менее, их выделение, как осложняющего фактора при поисках кимберлитовых тел, необходимо.

3. Аномалии предположительно кимберлитового генезиса, включая аномалии, осложненные присутствием химических элементов других аномальных групп. Принадлежность к группе определяется цепочкой элементов-индикаторов Nb-Ni-Cr-Co, в отдельных случаях, в зависимости от петрохимического типа кимберлитового тела, существенную роль играют Fe_2O_3 , TiO_2 , V, Zr.

Кимберлитоконтролирующие разломы, как правило, характеризуются повышенными концентрациями La и Yb. Выделение аномалий этой группы - основная задача геохимических поисков, что является весьма сложным процессом. Единственным элементом, типичным для кимберлитов и не характерным для других групп аномалий, следует признать Nb (что справедливо не для всех кимберлитовых полей ЯАП). Поэтому появление указанного элемента в составе аномалии является прямым признаком ее, предположительно, кимберлитовой природы.

Остальные элементы-индикаторы при классификации и ранжировании аномалий, предположительно, кимберлитового генезиса, рассматриваются во взаимоотношениях друг с другом и степени их интенсивности.

Ранжированный ряд элементов-индикаторов кимберлитов, нормированный, как и породы трапповой формации, по фоновым содержаниям пород терригенно-карбонатного комплекса, представлен следующими элементами (на примере месторождений алмазов кимберлитовой трубки Заря): Ni(51,3)-Nb(40,9)-Cr(20,0)-Co(7,08)-TiO₂(6,63)-P₂O₅(5,46)-Ba(5,45)-Zn(4,97)-Fe₂O₃(4,66)-La(4,63)-Ce(4,08)-Pb(3,30)-V(3,28)-Sr(2,67)-Cu(2,40)-MgO(2,15)-Sc(2,10)-Nd(1,97)-Zr(1,86)-S(1,56)-MnO(1,47)-SiO₂(1,33)-Y(0,91)-Na₂O(0,85)-Mo(0,85)-Rb(0,59)-CaO(0,57)-Al₂O₃(0,52)-K₂O(0,13).

4. Аномалии, представленные собственно редкоземельными элементами. Элементами-индикаторами данной группы являются La-Ce-Y-Yb-Nd в «чистом» виде, без присутствия элементов, характерных для других аномальных групп.

Выделение подобных аномалий весьма актуально, поскольку позволяет проследить тектонические нарушения, определяющие, в том числе внедрение кимберлитовых тел на участках, не имеющих гидротермально-пневматолитической проработки.

5. Аномалии отчетливо проявленных зон окисления (реликты латеритной коры выветривания). Это весьма специфическая группа аномалий, которая встречается в пределах Алакит-Мархинского поля нечасто. Определяющими элементами-индикаторами являются Fe₂O₃ и MnO в сочетании с Co или Mo. По интенсивности проявления принята следующая классификация аномалий:

- низкоконтрастные, КК от 2,0 до 5,0 единиц;
- среднеконтрастные, КК от 5,0 до 10,0 единиц;
- высококонтрастные, КК свыше 10,0 единиц.

Таким образом, в результате использования новых подходов к комплексному анализу всей имеющейся геохимической информации в совокупности с геолого-геофизическими данными, для локальной территории определяется дальнейшее направление исследований и обосновывается прогноз на обнаружение новых кимберлитовых тел [3,4]. Конечным итогом комплексного анализа является выделение перспективных геохимических участков, подлежащих заверке колонковым бурением [5], что может привести к открытию новых кимберлитовых тел.

Библиографический список

1. Лапин А.В., Толстов А.В., Василенко В.Б. Петрогеохимические особенности кимберлитов Средне-Мархинского района в связи с проблемой геохимической неоднородности кимберлитов // Геохимия. 2007. № 12. С. 1292-1304.
2. Игнатов П.А., Бушков К.Ю., Штейн Я.И., и др. Геологические и минералого-геохимические признаки структур, контролирующих алмазоносные кимберлиты Накынского поля Якутии // Руды и металлы. 2006. № 4. С. 59-67.
3. Симоненко В.И., Толстов А.В., Васильева В.И. Новый подход к геохимическим поискам кимберлитов на закрытых территориях // Разведка и охрана недр. 2008. № 4-5. С. 108-112.
4. Кременецкий А.А., Карась С.А., Толстов А.В. Технология прогнозно-поисковых геохимических работ на алмазы (на примере Накынского поля, Якутия) // В сб.: Эффективность прогнозирования и поисков месторождений алмазов: прошлое, настоящее и будущее. М-лы науч.-практ. Конф., посв. 50-летию открытия трубки "Зарница". СПб. ВСЕГЕИ. 2004. С. 187-190.

5.Кременецкий А.А., Карась С.А. Технология глубинных геохимических поисков алмазоносных кимберлитов // Разведка и охрана недр. 2005. № 2-3. С. 21-25.

6.Григорян С.В. «Первичные геохимические ореолы при поисках и разведке рудных месторождений». М. : Недра, 1987. – 408 с.

7.Ягнышев Б.С., Хмелевский В.А. «Геохимические поиски кимберлитовых тел». В сборнике «Вопросы прикладной геохимии и петрофизики». Киев, 1980. 817 с.

8.Григорян С.В., Кузин М.Ф., Соловов А.П. «Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений». М. : Недра, 1983. – 191 с.



УДК 550.4(550.424, 550.461)+550.791

А. В. Карпов^{^1}, А. Г. Владимиров^{^2}, О. Л. Гаськова^{^3}, Е. Н. Мороз^{^4}

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТЕНДЕНЦИИ И ГЛАВНЫЕ ФАКТОРЫ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА В СИСТЕМЕ «УРАНОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ – ПОДЗЕМНЫЙ (РЕЧНОЙ) СТОК – СОЛЁНОЕ ОЗЕРО»*

Аннотация. В Ишимской степи в Северном Казахстане находится большое количество соленых бессточных озёр. Их специфика связана с тем, что эта территория непосредственно прилегает к Северо-Казахстанской урановорудной провинции, что предполагает выщелачивание урана и других тяжёлых металлов из горных пород и руд в эти озёра поверхностными и подземными водами. Поэтому озера Ишимской степи представляют интерес для изучения процессов накопления и перераспределения урана. Приведено сравнение с «эталонными объектами» для накопления урана – содовыми озерами Северо-Западной Монголии.

Ключевые слова: соленые озера, уран, геохимический барьер, Ишимская степь

Об авторах:

^{^1} Аспирант, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, theblake@mail.ru.

^{^2} Д.г.-м.н., профессор, г.н.с., Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, vladimir@igm.nsc.ru.

^{^3} Д.г.-м.н., в.н.с., Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, gaskova@igm.nsc.ru.

^{^4} М.н.с., Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, ekaterina.n.moroz@gmail.com.

A. V. Karpov, A. G. Vladimirov, O. L. Gas'kova, E. N. Moroz

GEOCHEMICAL TRENDS AND THE MAIN FACTORS THE REDISTRIBUTION OF URANIUM IN THE SYSTEM "URANIUM DEPOSITS – UNDERGROUND (RIVER) RUNOFF – SALT LAKE

Abstract. In the Ishim steppe in Northern Kazakhstan there are a large number of salt-free lakes. Their specificity is connected with the fact that this territory is directly adjacent to the North Kazakhstan uranium ore province, which involves leaching uranium and other heavy metals from rocks and ores into these lakes by surface and groundwater. Therefore, the lakes of Ishim steppe are of interest for studying the processes of uranium accumulation and redistribution.

* Работа выполнена в рамках планов НИР ИГМ СО РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-17-10003).

tion. The comparison with the "reference objects" for the accumulation of uranium – soda lakes of the North-Western Mongolia.

Keywords: salt lakes, uranium, geochemical barrier, Ishim steppe.

Введение

Соленые бессточные озера представляют большой интерес для изучения процессов выщелачивания и накопления различных элементов, в особенности, урана.

Особый интерес представляют озера, расположенные вблизи урановородных проявлений. Изучение процессов накопления урана и форм его нахождения в этих озерах необходимо для понимания механизмов формирования экзогенных месторождений урана. На территории урановородных районов Северо-Западной Монголии располагаются минерализованные озера, которые содержат в воде повышенные концентрации урана (до 1 мг/л и более) (рис. 1). Изучению ураноносных озер Северо-Западной Монголии посвящено много исследований [1-4], поэтому их можно рассматривать как «эталонные объекты» при рассмотрении процессов выщелачивания и накопления урана.

2. Геохимические особенности формирования ураноносных озер Северо-Западной Монголии

Среди соленых озер Северо-Западной Монголии преобладают озера с содовым (48%) и хлоридным (41%) типом вод [4]. Одним из наиболее изученных озер Северо-Западной Монголии является содовое озеро Шаазгай-Нуур (рис. 2). Подземные воды, содержащие повышенные концентрации урана (0,042-0,11 мг/л), питают реку Харгайн-Гол, впадающую в озеро Шаазгай-Нуур, а также формируют самостоятельные ручьи. При этом приток урана в озеро оценивается около 0,65 кг/сутки [2]. Накопление урана в озере происходит за счет испарения в условиях аридного климата. В воде

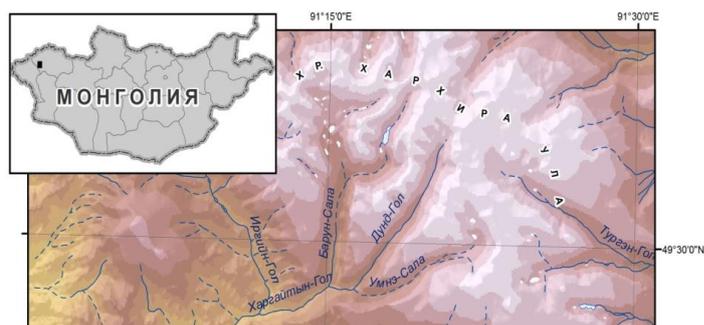
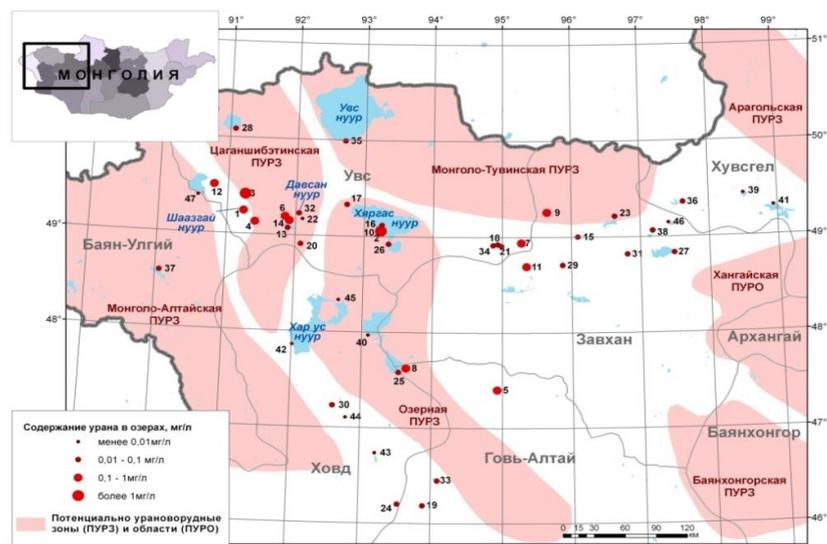
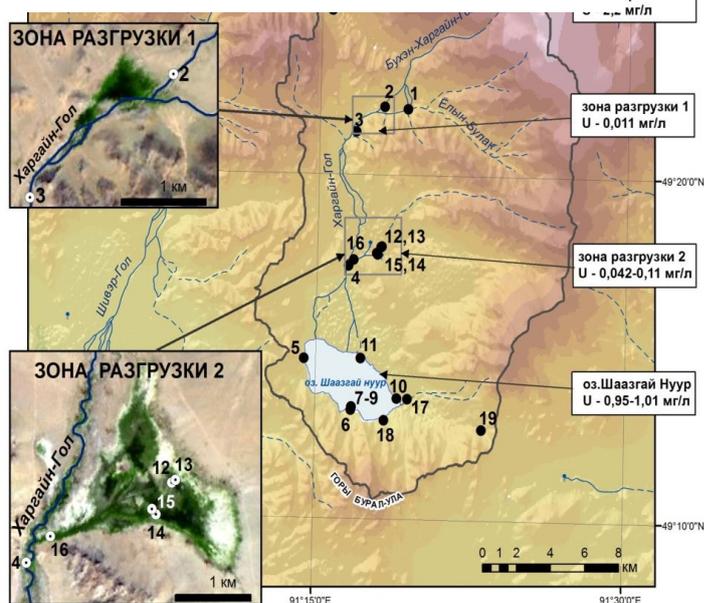


Рис. 1. Схема расположения соленых озер Северо-Западной Монголии



уран ($U = 1$ мг/л) находится в форме карбонатных комплексов уранил-катиона и др. Донные отложения озера Шаазгай-Нуур также обладают высокими содержаниями урана ($U = 138$ г/т) за счет его аккумуляции при связывании с глинистыми и карбонатными минералами, а также с гидроксидами железа [3, 4].

Рис. 2. Карта района озера Шаазгай-Нуур,

3. Геохимические особенности формирования Северо-Казахстанской урановорудной провинции (Северный Казахстан – Западная Сибирь)

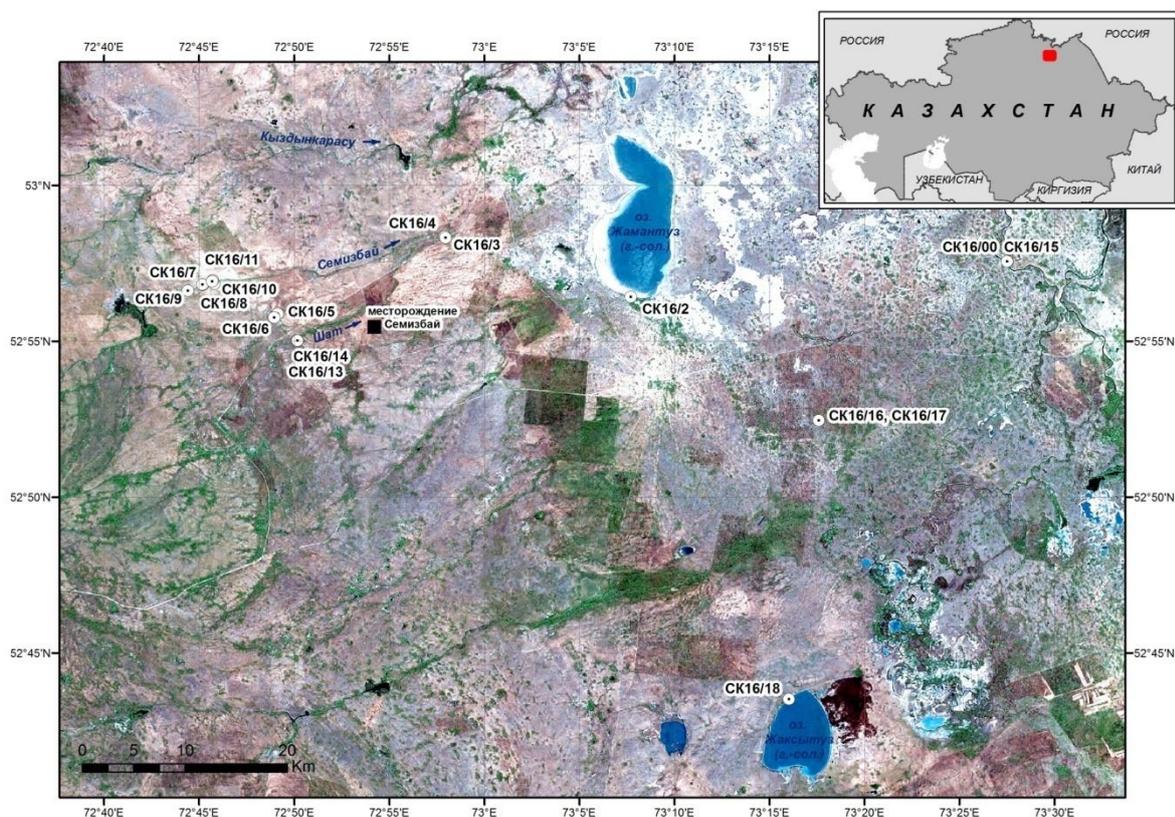
Для Ишимской степи в Северном Казахстане также характерны многочисленные минерализованные озера, располагающиеся вблизи Северо-Казахстанской урановорудной провинции (рис. 3). Крупнейшее в Северном Казахстане гидроминеральное урановое месторождение Семизбай располагается всего в 25 км, от озера Жамантуз. Исследование озер Ишимской степи показало, что воды этих озер, в отличие от озер Северо-Западной Монголии, представлены хлоридным и хлоридно-сульфатным типом, для которых характерны низкие содержания урана – в изученных озерах они составляют от 0,0015 до 0,012 мг/л, что соответствует фоновому уровню. Содержание урана в донных отложениях этих озер также находится на низком уровне, характерном для озер Западной Сибири. Уран в донных отложениях озер Ишимской степи связан преимущественно с гидроксидами железа и, в меньшей степени, с органической и карбонатной фракциями [5, 6].

4. Обсуждение результатов

Отсутствие повышенных концентраций урана в соленых озерах Ишимской степи позволяет предположить, что между источником урана – Жанан-Койтасским граносиенит-гранитовым массивом и исследуемыми озерами существует геохимический барьер. Для установления его местонахождения было проведено исследование русловых отложений рек Семизбай и её притока – реки Шат. Река Семизбай ранее впадала в озеро Жамантуз и проходила в непосредственной близости от уранового месторождения Семизбай (см. рис. 3). Исследование показало, что в пресном пруду на реке Семизбай, располагающемся выше по течению относительно уранового месторождения, содержание урана в воде (0,046 мг/л) и в донных отложениях (23-24 г/т) на порядок превышают содержания урана в озере Жамантуз – 0,0029 мг/л и 4,6 г/т соответственно. В то же время, содержание урана в подземных водах, выходящих на поверхность ниже по течению в русле реки Семизбай в нескольких десятках метров от пруда, содержание урана достигает 0,32 мг/л. В русловых отложениях ниже месторождения содержание урана находится на фоновом уровне (1,9-2,7 г/т).



Рис. 3. Схема расположения соленых озер Ишимской степи (Северный Казахстан)



4. Спутниковый снимок окрестностей уранового месторождения Семизбай

Рис.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что уран выщелачивается в верхнем течении рек Семизбай и Шат, переносится подземными и поверхностными водами и аккумуляруется ниже по течению, не достигая озер. Принимая во внимание осадочный генезис месторождения Семизбай [7, 8], и то, что уран на этом месторождении сконцентрирован в частичках углефицированного растительного детрита, катунах красных глин и поверхностях обломков обеленных песчаников [8], можно сделать вывод, что карбонатно-песчаниковые и глинистые толщи юрско-мелового возраста, слагающие месторождение Семизбай, являются геохимическим барьером на пути урана от Жанан-Койтасского массива.

Выводы

1. В отсутствие геохимических барьеров и в условиях, способствующих формированию содового типа озерных вод, вблизи урановородных зон возможно формирование бессточных озер, содержащих промышленные концентрации урана – озеро Шаазгай-Нуур в Северо-Западной Монголии.

2. Для озер Ишимской степи характерен хлоридный и хлоридно-сульфатный тип вод с низкими содержаниями урана, не превышающими фоновый уровень. Кроме того, в этой зоне залегают морские глины чеганской свиты, выступающие в роли геохимического барьера на пути урана. В месте этого барьера происходит формирование экзогенного уранового месторождения (месторождение Семизбай).

Авторы выражают искреннюю благодарность д.х.н. В. П. Исупову, д.г.-м.н. С. Л. Шварцеву и к.г.-м.н. М. Н. Колпаковой за предоставленные материалы и поддержку предпринятых исследований; к.х.н. И. В. Николаевой и к.г.-м.н. Л. И. Разворотневой за помощь в проведении аналитических исследований; О. П. Герасимову, к.ф.-м.н. Л. В. Куйбиде и О. Ю. Дубровиной за совместное участие в экспедиционных работах.

Библиографический список

1. Урановые месторождения Монголии / Ю. Б. Миронов, А. М. Афанасьев, А. В. Булычев, С. В. Бузовкин, Е. Б. Высокоостровская, О. Гэрэл, А. М. Карпунин, А. М. Коршунов, А. Тамираа, Г. М. Шор, Ю. М. Шувалов; под ред. Ю. Б. Миронова, Ю. М. Шувалова. – СПб : ВСЕГЕИ, 2009. – 304 с.
2. Гаськова О. Л. Термодинамическая модель поведения урана и мышьяка в минерализованном озере Шаазгай-Нуур (Северо-Западная Монголия) / О. Л. Гаськова, В. П. Исупов, А. Г. Владимиров, С. Л. Шварцев, М. Н. Колпакова // ДАН. – 2015. – Т. 465. – № 2. – С. 203–207.
3. Исупов В. П. Геохимическая модель накопления урана в озере Шаазгай-Нуур (Северо-Западная Монголия) / В. П. Исупов, С. Ариунбилэг, Л. И. Разворотнева, Н. З. Ляхов, С. Л. Шварцев, А. Г. Владимиров, М. Н. Колпакова, С.С. Шацкая, Л. Э. Чупахина, Е. Н. Мороз, Л. В. Куйбида // ДАН. – 2012. – Т. 447. – № 6. – С. 658–663.
4. Шварцев С. Л. Геохимия и формирование состава соленых озер Западной Монголии / С. Л. Шварцев, М. Н. Колпакова, В. П. Исупов, А. Г. Владимиров, С. Ариунбилэг // Геохимия. – 2014. – № 5. – С. 432–449.
5. Владимиров А. Г. Главные факторы концентрирования урана в минерализованных озерах Ишимской степи (Западная Сибирь) / А. Г. Владимиров, С. К. Кривоногов, А. В. Карпов, И. В. Николаева, Л. И. Разворотнева, М. Н. Колпакова, Е. Н. Мороз // ДАН (Представлена академиком РАН Н.З. Ляховым 16 октября 2015 г.), (в печати).
6. Карпов А. В. Уран и торий в донных отложениях соленых озер Ишимской степи (Северный Казахстан) / А. В. Карпов, А. Г. Владимиров, Л. И. Разворотнева, С. К. Кривоногов, И. В. Николаева, Е. Н. Мороз // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 9. – С. 6–17.
7. Волков И. А. Ишимская степь. Рельеф и покровные лессовидные отложения. / И. А. Волков. – Новосибирск : Изд-во СО АН СССР, 1965. – 74 с.
8. Садьрбаева Г. А. Выбор способа подземно-скважинного выщелачивания урана на месторождении Семизбай / Г. А. Садьрбаева, К. А. Мырзабек, Е. Е. Жатканбаев, С. Д. Дауренбеков, Э. А. Пирматов, Ю. Г. Никитина // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. – № 11. – С. 216–222.



С. А. Ковалёва¹ С. И. Костровицкий²

ПЕТРОХИМИЯ КИМБЕРЛИТОВ КУОЙКСКОГО ПОЛЯ

Аннотация. На основе петрографического описания шлифов и изучения химического и микроэлементного составов нами проведено сравнение разных структурно-текстурных типов кимберлитов Куойкского поля: кимберлитовой брекчии и массивного кимберлита. Кимберлитовые брекчии по сравнению с массивными разновидностями кимберлита являются в целом более магнезиальными и кремнеземистыми. В пределах Куойкского поля получили распространение петрохимические типы, встречаемые как в южных алмазоносных полях (высокомагнезиальные, магнезиально-железистые), так и в северных неалмазоносных или убогоалмазоносных полях (железо-титанистые). Большинство кимберлитовых брекчий относится к высокомагнезиальному типу, а массивные разновидности к железо-титанистому типу.

Ключевые слова: кимберлитовая брекчия, массивный кимберлит, Куойкское поле, Якутская кимберлитовая провинция.

Об авторах:

¹ МНС, ИГХ СО РАН, Иркутск, skovaleva@igc.irk.ru.

² ВНС, ИГХ СО РАН, Иркутск, serkost@igc.irk.ru

S.A. Kovaleva, S.I. Kostrovitsky

Petrochemistry of the Kimberlites of the Kuoika field.

Abstract: The different kimberlite types from Kuoika field (kimberlite breccia and massive kimberlite) were to compare based on the petrographic description and chemical composition of major and trace elements. Kimberlite breccia contains more magnesium and silicon than the massive variety of kimberlite. The petrochemical types, found both in southern diamondiferous fields (high-magnesium and magnesium-ferrous) and in northern undiamondiferous fields (ferrous-titanium), have become widespread in the Kuoika field. The most of the kimberlite breccia refers to the high-magnesium type, and the massive varieties are ferrous-titanium type.

Key words: kimberlite breccia, massive kimberlite, Kuoika field, Yakutian kimberlite province.

Введение

Кимберлиты обладают широкими вариациями концентраций породообразующих петрогенных оксидов и редких элементов. Это может быть связано с процессами вторичных изменений, принадлежностью кимберлитов к различным фациальным разновидностям и особенностями состава их источников. Мы предполагаем, что источниками образования кимберлитов являются астеносферный расплав и литосферная мантия. Химический состав кимберлитов определялся литосферным материалом верхней мантии в результате захвата дезинтегрированного субстрата и, по-видимому, его частичной ассимиляции. Высокая насыщенность кимберлитов несовместимыми элементами обусловлена преимущественно астеносферным источником.

Кимберлитовые породы разделяются по структурно-текстурным признакам на четыре группы: кимберлиты (массивные кимберлиты, порфиновые кимберлиты), кимберлитовые брекчии, автолитовые кимберлитовые брекчии и туфовидные породы (туфы, туфобрекчии, ксенотуфобрекчии). (Бобриевич и др., 1959, 1964; Милашев, 1961; 1965; Мальков, 1997) В настоящее время зарубежные исследователи используют при описании кимберлитовых пород две группы: вулканокластические (пирокластические) и гипабиссальные кимберлиты.

(Sparks et al., 2006, Smith et al., 2013). К вулканокластическим кимберлитам мы относим кимберлитовые брекчии, а к гипабиссальным - кимберлиты с массивной текстурой.

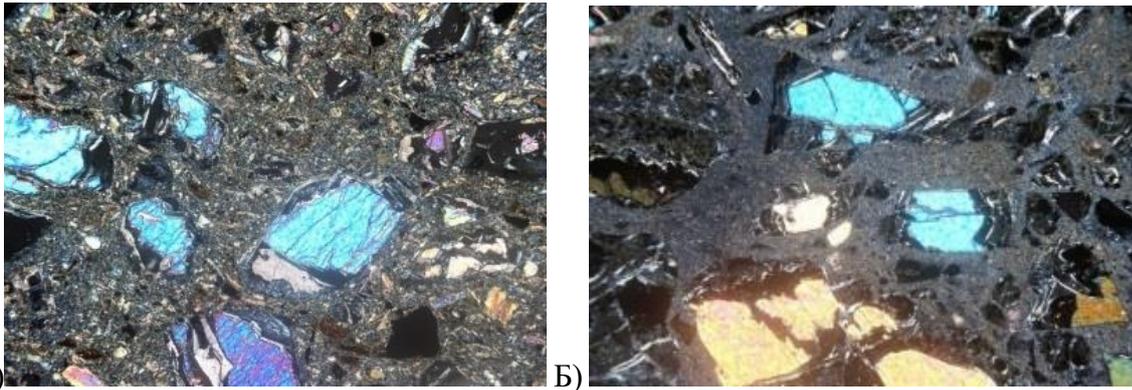
В пределах Якутской алмазной провинции расположены сотни кимберлитовых трубок, жил и дайкоподобных тел. Распределяются тела крайне неравномерно и группируются в кимберлитовые поля. (Харькив и др. 1998, Манаков А.В. и др. 2000, Зайцев А.И., Смелов А.П., 2010). Исследователи выделяют две субпровинции – южная и северная. Кимберлитовые поля в южной провинции являются алмазоносными, а в северной неалмазоносными или убогоалмазоносными.

В данной работе будет изучено Куойкское поле, относящееся к северной субпровинции. Куойкское поле является одним из самых больших по площади, а также по числу кимберлитовых тел. В настоящее время здесь известно около 100 кимберлитовых тел, из них 12 даек и 18 жильных тел. Распределение кимберлитовых тел в поле неравномерно. Наряду с одиночными телами обнаруживаются цепочки (кусты) трубок, которые, в свою очередь, образуют линейные зоны, фиксирующие, по-видимому, глубинный тектонический контроль, - с высокой концентрацией трубочных тел. Четко выделяются две зоны северо-восточного направления и две зоны северо-западной ориентировки. Тектонический контроль выражается также в образовании линейно вытянутых кустов трубок в пределах поля, в образовании однонаправленной серии жильных и дайковых кимберлитовых тел.

Кимберлиты Куойкского поля представлены типичными для Якутской провинции структурно-текстурными разновидностями – кимберлитовыми брекчиями (рис.1) и кимберлитами с массивной текстурой (рис.2). Кимберлитовые трубки выполнены в основном, кимберлитовыми брекчиями, автолитовыми кимберлитовыми брекчиями и реже – кимберлитами с массивной текстурой. Дайки и жилы наоборот обычно сложены кимберлитами массивной текстуры и реже - кимберлитовыми брекчиями.

Высокое содержание неизмененного оливина в кимберлитовых породах является отличительной особенностью Куойкского поля. Неизмененные кимберлиты представляют собой породы, сложенные порфиrowыми выделениями оливина (30-60%), нередко флогопита (до 10%), ильменита (до 5 %), акцессорными зернами пироба, алмаза и некоторых других минералов, заключенными в основной массе или содержащей микролиты клинопироксена, монтичеллита, мелиллита. Массивные кимберлиты, как правило, в отличие от кимберлитовой брекчии, содержат повышенные содержания карбонатной компоненты. Более высокое содержание карбоната (кальцита) в кимберлитах вероятнее всего указывает на его первичную магматическую природу. Фено- и макрокристы представлены преимущественным образом оливином.

Основная масса кимберлитов состоит из оливина, карбоната (как правило, кальцита), серпентина, рудных минералов (титаномагнетита, перовскита). Также встречаются трубочные и даечные тела, в кимберлитах которых наряду с оливином встречается монтичеллит, флогопит и апатит. В качестве акцессорных минералов обнаруживается гранат, пикроильменит, пироксены, амфибол, шпинелиды, циркон (последний находится, в основном, в самой тонкой фракции - <0.2 mm). Кимберлитовые брекчии содержат ксеногенный материал, состоящий из вмещающих пород осадочного нижнекембрийского чехла и долеритов трапповых силлов от 3 до 15 и более %.

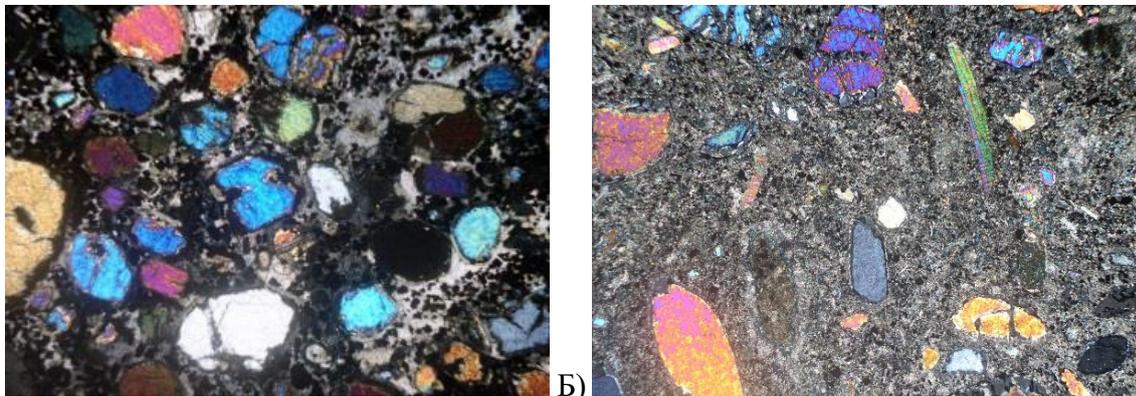


А) Б))

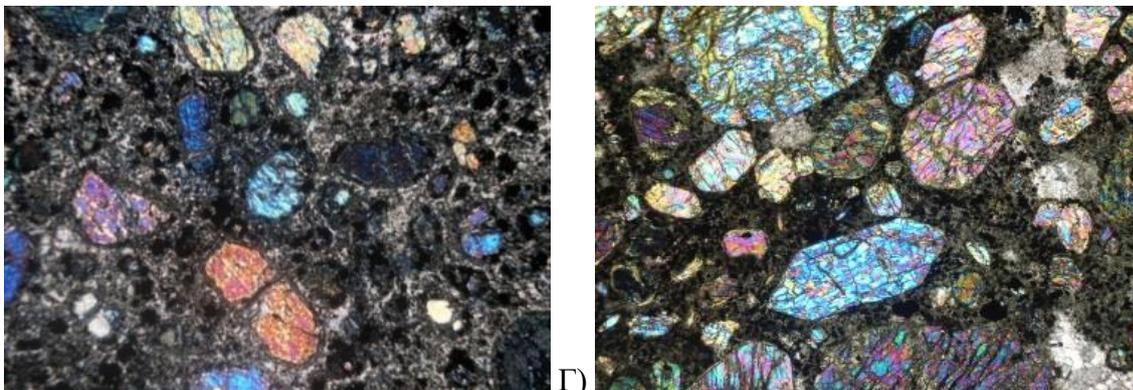
Рис. 1. Кимберлитовые брекчии.

А) Трубка Пятница. Кимберлитовая брекчия с реликтами свежего оливина. Основная масса существенно серпентинового состава с рудным минералом;

Б) Трубка Русловая Кимберлитовая брекчия с реликтами свежего оливина. Основная масса серпентинового состава.



А) Б))



В) Г))

Рис. 2. Массивные разновидности кимберлитов.

А) Трубка Зенит. Массивный кимберлит со свежим оливином 50-60%. Основная масса карбонат-серпентинового состава с обильным количеством рудного минерала;

Б) Трубка Обнаженная Массивный кимберлит со свежим оливином 50-60%. Основная масса карбонат-серпентинового состава с рудным минералом;

В) дайка Шейка Массивный кимберлит со свежим оливином. Основная масса серпентин-карбонатного состава с обильным количеством рудного минерала;

Г) Жила-87/2 Массивный кимберлит со свежим оливином около 45 %. Основная масса карбонатного состава с обильной вкрапленностью рудного минерала и примесью перовскита около 4-5 %.

В петрохимическом плане кимберлиты Куойкского поля, отличаются от алмазоносных полей более высоким содержанием SiO_2 , TiO_2 , $\text{FeO}_{\text{total}}$ и K_2O . На графике (Рис. 3) видно, что большинство кимберлитовых брекчий попадают в поле с более высоким содержанием SiO_2 , и MgO и более низкого содержания CaCO_3 по сравнению с массивными разновидностями

кимберлита. При сравнении массивного кимберлита из трубочных тел и массивного кимберлита из жильных и даечных тел можно отметить незначительные различия. Содержание SiO_2 и MgO в жильных и дайковых телах немного ниже, чем в трубочных телах, а CaCO_3 соответственно выше.

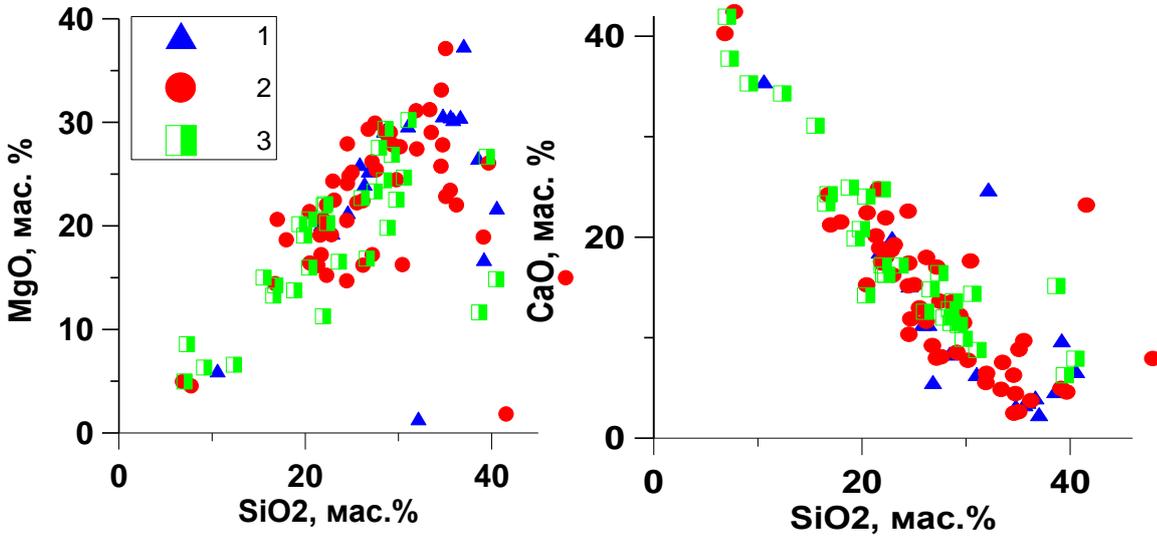


Рис. 3 Корреляционные зависимости между SiO_2 и MgO , CaO для кимберлитов Куойкского поля. 1 – кимберлитовые брекчии, 2 – массивный кимберлит из трубок, 3 – массивный кимберлит из даек и жил.

На приведенной спайдердиаграмме (рис. 4) видно, что форма распределения содержаний некогерентных элементов Куойкского поля совпадает с формой содержания этих же элементов в южных алмазоносных полях.

Массивные кимберлиты (трубка Зенит, дайка Великан, дайка Монтичеллитовая, жила 87/2) характеризуются более высокими содержаниями некогерентных элементов по сравнению с кимберлитовой брекчией (трубка Второгодница, трубка Обнаженная). Последние оказались более разубоженными в результате значительного засорения пород обломочным материалом литосферной мантии.

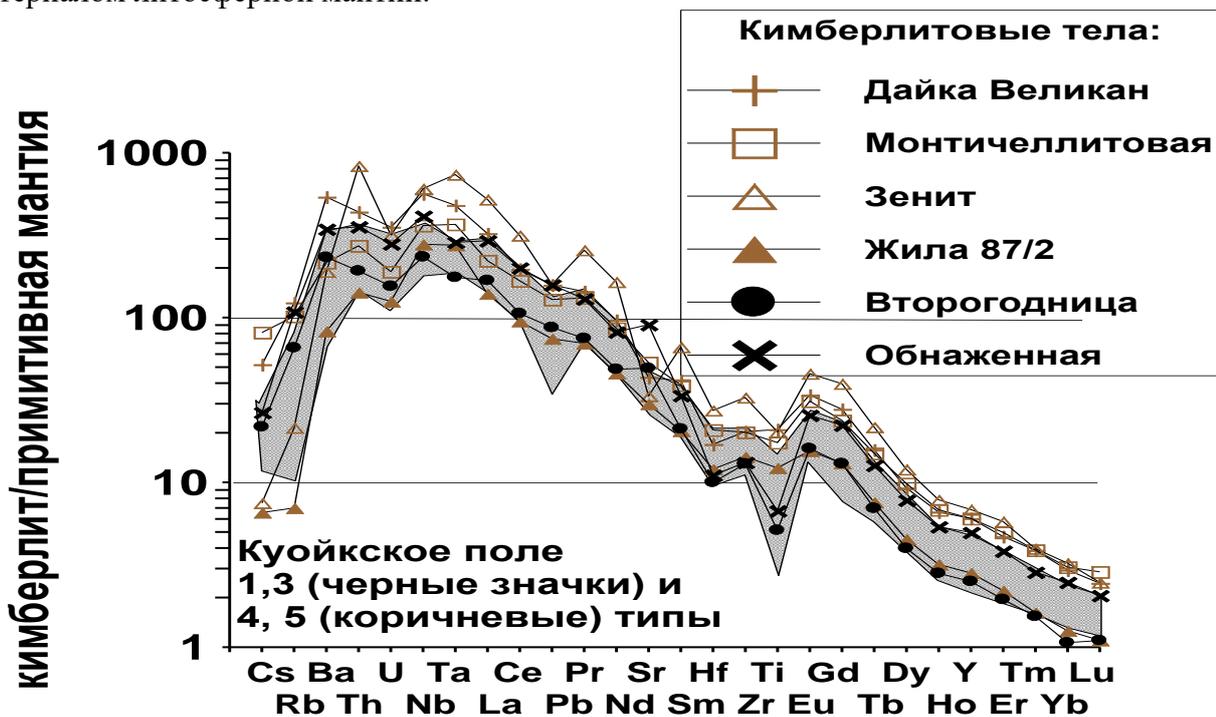


Рис.4 Спайдердиаграмма распределения редких элементов для кимберлитов. Примечание: заштрихованное поле - это область составов для алмазоносных кимберлитов.

В пределах Куойкского поля получили распространение петрохимические типы (Костровицкий и др. 2007), встречаемые как в южных алмазоносных полях – высокомагнезиальные, магнезиально-железистые типы, так и в северных убогоалмазоносных – железо-титанистые типы. Высокомагнезиальными и магнезиально-железистыми типами выполнены как отдельные кимберлитовые тела, так кусты трубок (трубки Обнаженная, Руслвая, Дьянга, Пятница, Слюдянка и др.). Железо-титанистыми типами сложены трубки Мэри, Дробленая и др., Жильные и дайковые тела также выполнены преимущественным образом высокожелезистыми, и высокотитанистыми кимберлитами. Примечательно, что большинство кимберлитовых брекчий относится к высокомагнезиальным типам, а массивные разновидности к железо-титанистым типам.

Особенности распределения основных оксидов и некогерентных микроэлементов в структурно-текстурных разновидностях и в кимберлитах разной магнезиальности дает основание для вывода о формировании магнезиальных разновидностей кимберлитов за счет контаминации материала литосферной мантии. Общее снижение уровня содержания некогерентных элементов для магнезиальных кимберлитов связано с увеличением в этих кимберлитах относительного объема силикатной компоненты и связанным с этим падением содержания карбоната – одного из основных минералоносителей некогерентных элементов.

Определение основных (петрогенных) оксидов выполнено методом РФА на спектрометре СРМ-25), содержания редких элементов в породе были получены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Element-2 в Центре коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований»

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.129.1.5. (№0350-2016-0030) и при финансовой поддержке НИР по проекту 11.2П/IX/130-5

Библиографический список

1. Бобриевич А.П., Бондаренко М.Н., Гневушев М.А., Красов А.М. Смирнов Г.И., Юркевич Р.К. Алмазные месторождения Якутии. М.: Госгеолтехиздат. 1959. 536 с.
2. Бобриевич А.П., Илупин И.П., Козлов И.Т., Лебедева Л.И., Панкратов А.А., Смирнов Г.И., Харьков А.Д. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. М.: Недра. 1964. 192 с.
3. Зайцев А.И., Смелов А.П. Изотопная геохронология пород кимберлитовой формации Якутской провинции. Якутск: Офсет, 2010. 108 с.
4. Костровицкий С.И., Морикио Т., Серов И.В., Яковлев Д.А., Амиржанов А.А. Изотопно-геохимическая систематика кимберлитов Сибирской платформы. // Геология и геофизика. - 2007. - Т. 48. - № 3. - С. 350-371.
5. Мальков Б.А. Геология и петрология кимберлитов. Санкт-Петербург: Наука. 1997. 131 с.
6. Манаков А.В., Романов Н.Н., Полтарацкая О.Л. Кимберлитовые поля Якутии. – Воронеж, Изд-во университета. 2000. – 82 с.
7. Милашев В.А. Кимберлитовые породы Анабар-Оленекского района и некоторые вопросы их генезиса. Автореферат канд. дисс. 1961. Л. 32 с.
8. Милашев В.А. Петрохимия кимберлитов Якутии и факторы их алмазоносности. Л.: Недра. 1965. 160 с.
9. Smith S.B.H., Nowicki T.E., Russell J.K., Webb K.J., Mitchell, R.H., Hetman C.M., Harder M., Skinner E.M.W. and Robey J.V. Kimberlites terminology and classification. // In: Proceedings of the 10th International Kimberlite Conference. 2013. V. 2. Special issue of the Journal of the Geol. Soc. of India. P. 1-18.
10. Sparks R.S.J., Baker L., Brown R.J., Field M., Schumacher J., Stripp G., Walters A. (2006) Dynamical constraints on kimberlite volcanism. Journal of Volcanology and Geothermal Research 155 (1-2), 18–48.



УДК 502.36:676.08

*О.Л. Качор¹, Н.В. Чайка², М.А. Панина³***РЕЗУЛЬТАТЫ МОНИТОРИНГА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ И СЕЛИТЕЛЬНЫХ ЗЕМЕЛЬ ТЕРРИТОРИИ МО «Г. СВИРСК» ПОСЛЕ ЛИКВИДАЦИИ ОЧАГА МЫШЬЯКОВИСТОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ**

Аннотация. В статье отражены результаты мониторинга сельскохозяйственных и селитебных земель территории МО «г. Свирск» после ликвидации промплощадки бывшего Ангарского металлургического завода, проведенного в октябре 2017 г. Установлены концентрации мышьяка и тяжелых металлов в различных формах на разных горизонтах почвенного профиля.

Ключевые слова: мышьяк, почвенные горизонты, загрязнение, мониторинг

Об авторах:

О.Л. Качор¹ – к.т.н., доцент кафедры обогащения полезных ископаемых и охраны окружающей среды им. С.Б. Леонова ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», Иркутск, e-mail: olgakachor@gmail.com

Н.В. Чайка² - аспирант кафедры обогащения полезных ископаемых и охраны окружающей среды им. С.Б. Леонова ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», Иркутск, e-mail: odu38@mail.ru

М.А. Панина³ – магистрант ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск, e-mail: next-mail2008@rambler.ru

*Kachor O.L., Chaika N.V., Panina M.A.***THE RESULTS OF THE MONITORING OF AGRICULTURAL AND RESIDENTIAL LANDS OF THE TERRITORY OF THE MUNICIPALITY "CITY OF SVIRSK" AFTER THE ELIMINATE THE SOURCE OF ARSENIC POLLUTION**

Abstract. Results of monitoring of agricultural and residential lands of the territory of the municipality "city of Svirsk" after elimination of the industrial site of the former Angarsk metallurgical plant, is carried out in October, 2017 are reflected in article. Concentration of arsenic and heavy metals in various forms on the different horizons of a soil profile are established.

Keywords: arsenic, soil horizons, pollution, monitoring

Введение

В рамках Федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009-2014)», а также областной программы «Защита окружающей среды в Иркутской области» на 2006-2015 годы, ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» были проведены работы по ликвидации накопленного экологического ущерба - мышьяковистых отходов промплощадки бывшего Ангарского металлургического завода (АМЗ) (рис. 1) по переработке арсенопиритных руд МО «г. Свирск» Иркутской области, который в период с 1934 по 1949 гг. осуществлял выпуск триоксида мышьяка. [1]



Рис.1. Общий вид промплощадки АМЗ МО «г. Свирск», 2009 г.

До начала работ по ликвидации техногенного очага загрязнения общее количество огарков, хранившееся на 13 га

промплощадки АМЗ, составило 156,9 тыс. т со средним содержанием мышьяка около 1 %. Непосредственно у отвалов на промплощадке располагались останки производственных зданий и технологического оборудования, общий объемом 6,6 тыс. м³ с содержанием в них мышьяка 150 т. Еще одним источником загрязнения промплощадки АМЗ являлся зараженный почвогрунт - 48 тыс. т..

В 2012 году была произведена ликвидации очага загрязнения промплощадки АМЗ путем обезвреживания и захоронения в отработанных горных выработках, находящихся в 20 км от МО «город Свирск» – карьер Северный 5. В 2013 г. территория бывшей промплощадки АМЗ была рекультивирована.

Несмотря на ликвидацию источника, в связи с более чем семидесятилетним его воздействием на объекты окружающей среды, почва территории МО «г. Свирск» и прилегающих дачных садоводств общей площадью 25 км² до настоящего времени остается загрязненной.

1. Проведение мониторинговых работ

В октябре 2017 года ИРНИТУ были проведены мониторинговые исследования на территории МО «г. Свирск». Было отобрано 30 проб с 22 точек и в программе Surfer по полученным данным количественного химического анализа построена карта ореолов распространения содержания мышьяка в почве (рис. 2). Все пробы анализировались в аккредитованной лаборатории экологического мониторинга природных и техногенных сред ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» №РОСС RU.0001.518897.

Как видно из рис. 2., даже по истечении пяти лет после ликвидации мышьяковистого источника загрязнения содержание мышьяка в почве территории МО «г. Свирска» остается постоянной и достаточно высокой с превышением ОДК по мышьяку в 2-9 раз.

Агрохимический анализ почв садоводств «Астра», «Багульник», «Виктория» определил их, как высокогумусные с содержанием гумуса 9,76%. Реакция почвенной среды (рН_{сол}) является слабощелочная, что благоприятно для развития многих видов растений. Содержание доступных растениям форм фосфора (119,3 ммоль/100гр.) соответствует 3 классу обеспеченности растений доступными формами основных элементов питания растений, однако существенный недостаток азота (0,475 ммоль/100гр.) в почве требует проведения мероприятий по ее окультуриванию. Сумма поглощенных оснований очень низкая (0,2 ммоль/100гр.), что говорит о низкой сорбционной способности почвы [2].

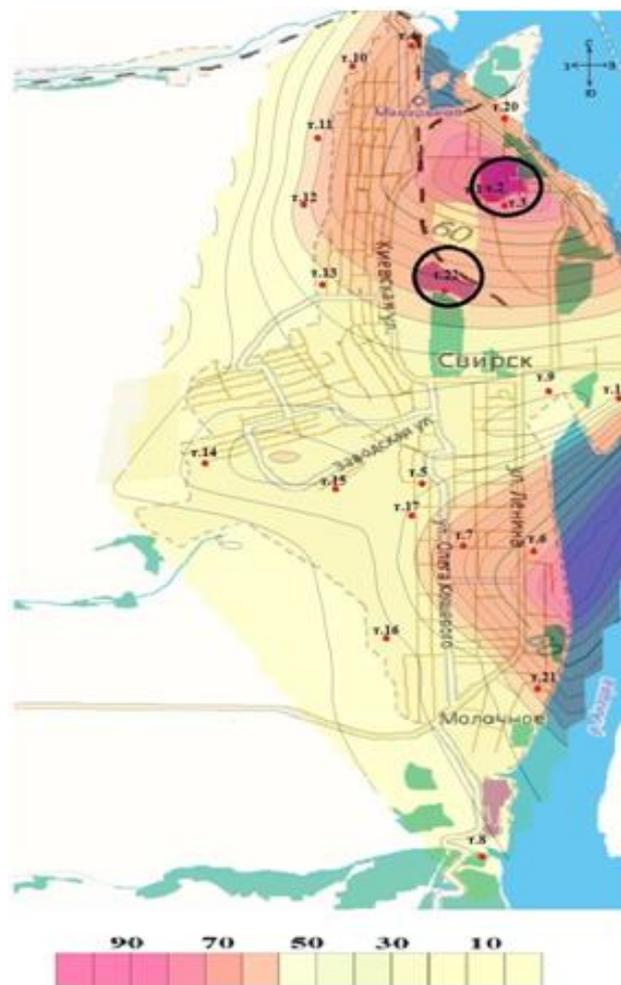


Рис. 2. Карта ореолов распространения содержания мышьяка в почве МО «город Свирск», мг/кг, 2017 г.: ● т.1 – точки опробования, ○ – изолинии содержаний, ○ – территории садоводств

Для исследований загрязнения почвенного слоя мышьяком и тяжелыми металлами по глубине был заложен разрез, а также сделаны прикопки и пробурены скважины (рис. 3). Исследуемая почва относится к типу чернозема, подтипу миграционно-мицелярный. Формула почвенного профиля - АУ- ВСА- Сса.

Горизонт АУ (0-44 см) имеет темно-серую окраску, свежий, уплотненный, структура мелко-комковатая порошистая, средний суглинок, не вскипает, включения – корни растений, граница перехода не ровная, волнистая, характер перехода четкий по цвету и плотности, поры по ходам растений.



Рис. 3 Почвенный разрез территории садоводства «Астра»

Горизонт ВСА (44-80 см) представлен бурой почвой с желтоватым оттенком, свежая, очень плотная, структура ореховатая, тяжелый суглинок – глина, новообразования – псевдомицелии, бурно вскипает от 10% HCl.

Горизонт Сса (80-100 см) желто-белесый, свежий, очень плотный, осложнен плитчатостью за счет криогенеза, тяжелый суглинок – глина, бурно вскипает от 10% HCl, встречаются единичные корни растений, новообразования в виде железистой линзы, а также карбонатная пропитка.

Определение валовых, кислоторастворимых и подвижных форм изучаемых элементов проводилось по аттестованным методикам [3-5] на Спектрометре эмиссионном с индуктивно-связанной плазмой ICPE 9000 и Атомно-абсорбционном спектро-

фотометре АА-7000.

2. Результаты исследований

Из полученных данных количественного химического анализа следует, что максимальные валовые концентрации в поверхностном слое почвы по территории МО «г. Свирск» превышают нормативы по мышьяку в 9 раз, по меди в 2,7 раза, по цинку в 14,8 раза, а по свинцу в 10 раз. Средняя концентрация кислоторастворимых форм в почвах сельскохозяйственных и

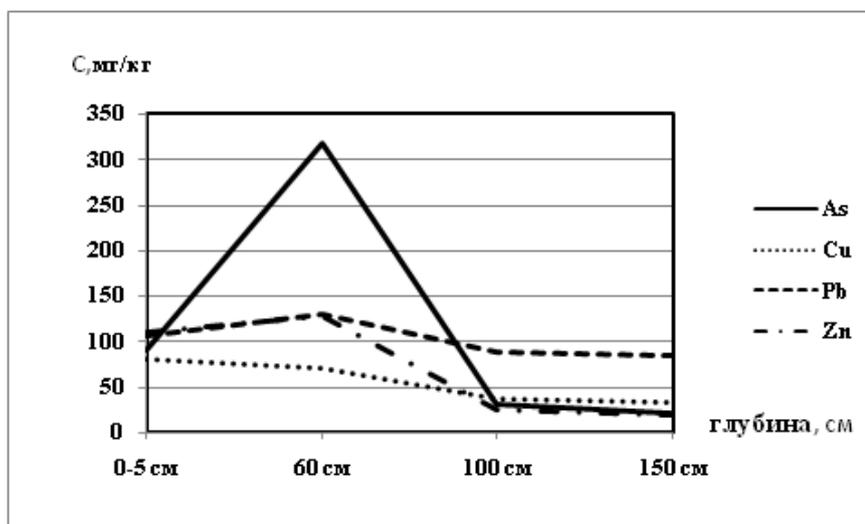


Рис. 4. График распределения валовых содержаний загрязняющих веществ по глубине почвенного слоя

селитебных зон составляет около 90% от валового содержания, а подвижных (максимально доступных для растений) в пределах 10%. Это говорит о том, что за 5 лет после ликвидации источника загрязнения подвижные формы под действием атмосферных осадков перешли в нижележащие почвенные горизонты и сорбировались глиняным затвором, начинающимся с глубины от 0,4-0,7 м. На основании полученных данных содержания мышьяка и тяжелых металлов в различных горизонтах почвенного профиля была построена их графическая зависимость (рис. 4).

Из графика (рис. 4) видно, что максимальное содержание загрязняющих веществ сконцентрировано на глубине 0,4-0,7 м, доступной для корневой системы растений. Начиная с глубины 1 м, существенного изменения концентраций мышьяка и тяжелых металлов не наблюдается. Это свидетельствует о минимальном дополнительном поступлении загрязняющих веществ в этот почвенный горизонт за счет высокой сорбционной способности вышележащего глиняного затвора на глубине 0,6-1 м и их выход на фоновое содержание элементов в почве [6].

Заключение

Таким образом, по полученным данным анализов содержания мышьяка и тяжелых металлов в различных формах и горизонтах почвенного профиля можно сделать вывод об их миграции и закреплении из верхнего почвенного горизонта в нижний глиняный затвор на глубине 0,4-0,7 м. Однако для уточнения полученных результатов необходимо проведения более детального и широкомасштабных исследования почвенных горизонтов территории МО «г. Свирск» с определением их фонового содержания за пределами ореолов влияния. Также остается открытым вопрос о ремедиации сельскохозяйственных и селитебных земель территории МО «г. Свирск» и прилегающих садоводств. Одним из наиболее перспективных решений в этом случае является многократная обработка земель разработанным в ИРНТУ органоминеральным комплексом [7].

Библиографический список

1. Богданов А.В. Ликвидация последствий деятельности мышьякового производства горно-перерабатывающей промышленности / А.В. Богданов, О.Л. Качор, К.В. Федотов, Н.В. Чайка // Экология и промышленность России – 2014. - №5. - С. 31-35
2. Классификация и диагностика почв России / Л. Л. Шишов, В. Д. Тонконогов, под ред. И. И. Лебедева. Издание 2-е, исправ. и доп. – Смоленск: Ойкумена, 2004. – 342 с.
3. ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой
4. ПНД Ф 16.1:2.3:3.50-08 Методика выполнения измерений массовых долей подвижных форм металлов в почвах, отходах, компостах, кеках, осадках сточных вод атомно-эмиссионным методом с атомизацией в индуктивно-связанной аргоновой плазме.
5. РД 52.18.191-89 Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.
6. Геохимия окружающей среды Прибайкалья. Байкальский геоэкологический полигон / В.И. Гребенщикова, Э.Е. Лустенберг, под ред. Н.А. Китаев, -Новосибирск: Изд-во Гео, 2008. - 235 с.
7. Пат. 2546903 Российская Федерация, МПК С05G1/00 (2006.01). Препарат для рекультивации земель, загрязненных мышьяком, и состав препарата для рекультивации земель, загрязненных мышьяком (варианты) // А.В. Богданов, О.Л. Качор, Н.В. Чайка; опубликовано: 10.04.2015.



УДК 504.054: 504.53

*Кузьминская Н.Ю.^{^1}, Капустина И.С.^{^2}, Терская Е.В.^{^3}***Тяжелые металлы и металлоиды в почвах города Серпухова**

Аннотация. *Определено валовое содержание и концентрации подвижных форм тяжелых металлов и металлоидов в поверхностном горизонте почв г. Серпухова. Приоритетными загрязнителями городских почв являются Cu, Pb, Zn, Sb, Ni, Cr, W, Sn, Bi, содержание которых превышает местный фон в 3,2–8,4 раз. Концентрации подвижных форм Pb и Zn значительно превышают фоновые значения, тогда как концентрации Mn, Bi и Cr отличаются незначительно. Суммарное загрязнение городских почв высокое, среднее значение коэффициента Zc по городу составило 39,1.*

Ключевые слова: *городские почвы, тяжелые металлы и металлоиды, загрязнение, подвижные формы тяжелых металлов и металлоидов.*

Об авторах:

^{^1} *Магистрант второго года обучения кафедры геохимии ландшафтов и географии почв, географический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, e-mail: natasha.kislyackova@yandex.ru.*

^{^2} *Магистрант первого года обучения кафедры геохимии ландшафтов и географии почв, географический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, e-mail: irinaskapustina@gmail.com.*

^{^3} *Научный сотрудник кафедры геохимии ландшафтов и географии почв, географический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, e-mail: elena_terskaya@mail.ru.*

N.Yu. Kuzminskaya, I.S. Kapustina, E.V. Terskaya

HEAVY METALS AND METALLOIDS IN THE SOILS OF SERPUKHOV

Abstract. The total content and concentrations of mobile forms of heavy metals and metalloids were determined in the topsoils of Serpukhov. Priority pollutants of urban soils are Cu, Pb, Zn, Sb, Ni, Cr, W, Sn, Bi, contents of which exceed the local background in 3,2–8,4 times. The concentrations of the mobile forms Pb and Zn are also significantly higher than the background values, whereas that of Mn, Bi and Cr differ slightly. The multielemental pollution of the urban soils is high, the mean value of the Zc coefficient equals 39.1.

Keywords: urban soils, heavy metals and metalloids, pollution, mobile forms of heavy metals and metalloids.

Введение

В крупных промышленных центрах, где природная среда и человек находятся под воздействием множества источников загрязнения, складывается наиболее опасная экологическая ситуация. Происходит наложение ареалов загрязнения от производств, транспорта, муниципальных и других отходов, что приводит к формированию полиэлементных техногенных геохимических аномалий в депонирующих средах городских ландшафтов, которые негативно сказываются на условиях проживания населения [1]. Поэтому во многих городах мира ведется эколого-геохимический мониторинг состояния окружающей среды, который включает оценку загрязнения почв, донных отложений в реках и озерах и состояния травянистой и древесной растительности.

Актуальность исследуемой темы связана с высокой опасностью накопления тяжелых металлов и металлоидов (ТММ) в почвах г. Серпухова, одного из крупных промышленных центров Подмосковья. В 1998-1999 гг. на территории города были проведены комплексные исследования, результаты которых опубликованы в книге “Экологическая ситуация в

г. Серпухове и перспективы ее улучшения” [2]. За истекший период экологическая ситуация в городе изменилась в связи с увеличением транспортной нагрузки, строительством новых жилых объектов и изменениями в промышленной структуре города; возникла необходимость в новом эколого-геохимическом обследовании территории Серпухова. Целью работы является оценка загрязнения почвенного покрова г. Серпухова ТММ, поступающими с выбросами промышленных предприятий и автотранспорта. Решались следующие задачи:

- оценка уровней содержания ТММ в поверхностных горизонтах почвразных функциональных зон города и в фоновых условиях;
- выявление пространственного распределения приоритетных поллютантов в почвенном покрове городов зависимости от природных и техногенных факторов;
- эколого-геохимическая оценка состояния почвенного покрова Серпухова по содержанию ТММ.

1. Объект и методы

Объектом исследования является г. Серпухов – административный центр Серпуховского района, расположенный на юге Московской области на р. Наре, вблизи её впадения в р. Оку. Площадь города 32,1 км², население 126 тыс. чел. Территория относится к южной подзоне хвойно-широколиственных лесов и представляет собой пологоволнистую эрозионную равнину, перекрытую флювиогляциальными отложениями. Зональные почвы на исследуемой территории представлены дерново-подзолистыми [3]. Они сохранились только под естественными лесами, в жилой и промышленной зонах значительные площади почв имеют нарушенный морфологический профиль.

В Серпухове размещено 147 промышленных предприятий, в том числе 33 крупных. Основные отрасли промышленного комплекса: машиностроение и металлообработка (производящие 35% промышленной продукции), пищевая (22%) и химическая (21%), которые являются источниками Cd, Cu, Ni, Zn, Ba, As, V, Cr [4]. Значительный вклад в загрязнение города вносит автотранспорт, с которым связано поступление Pb, Zn, Cu, Sb, Mn, Cr, Ti [5].

При функциональном зонировании территории Серпухова выделено 5 зон: селитебные с многоэтажной и усадебной застройкой, промышленная, транспортная и рекреационная (рис. 1).

В ходе геохимической съемки летом 2016 гг. на территории города отобрано 118 смешанных проб почв из поверхностных (0–10 см) горизонтов методом конверта по сетке 500×500 м [6]. В качестве фоновых приняты осредненные по 4-м образцам содержания ТММ из поверхностных горизонтов почв на территории Приокско-Террасного заповедника в 10–12 км к восток-юго-востоку от Серпухова. Полученные данные сопоставлены с глобальными кларками литосферы, рекомендованными [7].

Во всех отобранных пробах определены физико-химические показатели: рН_{водн} потенциометрическим методом, удельная электропроводность (ЕС) суспензии с помощью кондуктометра, содержание органического углерода (C_{орг}) методом Тюрина, гранулометрический состав почв методом лазерной гранулометрии. Валовое содержание ТММ анализировалось масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно-связанной плазмой во ВНИИ минерального сырья. В вытяжке ацетатно-аммонийного буфера (ААБ) с рН=4,8 проанализированы подвижные формы (п.ф.) Cr, Mn, Cu, Zn, Вi и Pb.

Геохимическая трансформация городских почв характеризовалась коэффициентами концентрации относительно фона

$$K_c = C_i / C_f, \quad (1)$$

где C_i , C_f – содержание элемента в городской и фоновой почве, соответственно. Общая геохимическая нагрузка определялась по суммарному показателю загрязнения:

$$Z_c = \sum K_c - (n-1), \quad (2)$$

где n – число химических элементов с $K_c > 1$; кратность превышения ПДК [8] – по коэффициенту экологической опасности:

$$K_o = C_i / \text{ПДК}. \quad (3)$$

Статистическая обработка данных проводилась в пакетах STATISTICA 7 и Excel-MS. С помощью кластерного анализа (алгоритм Completelinkage) выявлены ассоциации, объединяющие ТММ со сходными тенденциями к накоплению и выносу в различных ландшафтно-геохимических условиях. Моно- и полиэлементные геохимические карты составлялись в пакете ArcGIS (модуль ArcMap) методом Spline (TENSION).

2. Результаты и их обсуждение

Трансформация физико-химических свойств городских почв. По сравнению с фоновыми в городских почвах наблюдается сдвиг реакции среды в щелочной диапазон, что вызвано антропогенным воздействием – поступлением карбонатной пыли, золы, высвобождением кальция при растворении содержащихся в почвах техногенных включений и компонентов противогололедных смесей [9]. Основная часть почв характеризуется нейтральной и слабощелочной реакцией среды, тогда как фоновые почвы – средне- и слабокислой. Увеличивается содержание органического углерода ($C_{орг}$), его среднее содержание в городе составляет 2,5%, что в 1,3 раза выше фоновых значений. Наибольшее количество $C_{орг}$ имеют почвы вблизи промзон и вдоль транзитных и магистральных проездов. Происходит утяжеление гранулометрического состава, это связано с осаждением на поверхность почв техногенного тонкодисперсного аэрозоля и накоплением пылеватых частиц [4, 10]. Наибольшие площади города заняты почвами супесчаного и легкосуглинистого состава, в то время как в фоновых почвах преобладает фракция связного песка.

Валовое содержание тяжелых металлов и металлоидов в городских почвах. Все точки опробования сгруппированы по функциональным зонам, для которых составлены геохимические спектры (рис. 1). Их анализ показал, что наибольшее накопление в городе характерно для Cu (K_c 8,4), Pb (5,3), Zn, Sb, Ni, Cr, W, Sn (4,8-4,4), Bi (3,2). Накопление U, Cd, Mo, Sr, Cs, As, V (2,5-1,9). Данные элементы содержатся в выбросах предприятий машиностроения и металлообработки (W, Zn, Sb, Ni, Cr, Cu, Pb) – Серпуховского автозавода, завода “Металлист”, механического завода, завода металлоконструкций МАИ и др.; пищевой (Cd, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn) – завода MarevenFoodCentral, универсальных пищевых технологий, завода Фруктовых наполнителей, молокозавода и др.; химической (W, Cd, Sb, Sn, Zn, Cu, Bi, Pb) – завода “Химволокно”; легкой промышленности (Sb, Sn, Pb, W, Cr) – Серпуховский текстиль, Серпуховский кожевенный завод “Труд”, а также автотранспорта (Cd, Zn, Pb, Ni, Cr, Cu, Sb).

В каждой функциональной зоне выделяется свой набор приоритетных поллютантов (рис. 1, табл. 1). Наиболее интенсивное загрязнение Cu, Cr (K_c 10-9,6), Ni, Zn, Bi, W, Pb, Sn, Sb (4,9-3,4) характерно для почв транспортной и селитебной зон с многоэтажной застройкой, что связано с воздействием автотранспорта, т.к. жилая многоэтажная зона отличается густой сетью внутриквартальных проездов и автостоянок. Менее интенсивное загрязнение в уса-

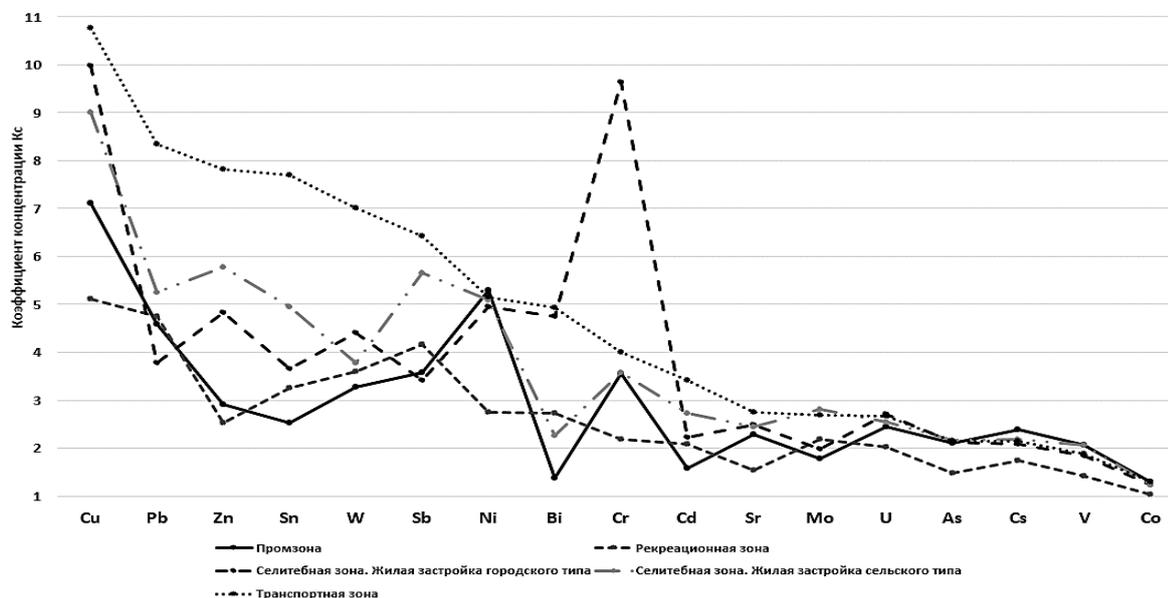


Рис 1. Геохимические спектры ТММ в поверхностных горизонтах почв функциональных зон г. Серпухова

дебной зоне –As (Кс 9), Cd, W, Ni, Cs, Pb (5,8-4,9). Наряду с применением удобрений сюда поступают поллютанты от автотранспорта и промпредприятий. В промышленной зоне накапливаются Cu (Кс 7,1), Ni, Pb (5,3-4,6), Sb, Cr, W, Zn (3,6-2,9), а в рекреационной – Cu, Pb, Sb (5,1-4,2), W, Sn, Ni, Bi (3,6-2,7). Более слабое загрязнение почв в промзоне объясняется выносом воздушными потоками части выбросов в другие зоны; в рекреационной зоне древесные растения задерживают и аккумулируют на своей поверхности часть поллютантов.

Таблица 1

Концентрации валовых (1) и подвижных форм (2) ТММ (мг/кг) и их подвижность (%) в почвах функциональных зон г. Серпухова и в фоновых почвах

ТММ	Показатель	промышленная (7*)	транспортная (9)	жилая многоэтаж. (12)	усадебная (16)	рекреационная (6)	фоновая (5)
Cu	1	<u>30,0</u> ** 14,6-43,5	<u>41,6</u> 11,1-148,3	<u>44,7</u> 8,8-153,3	<u>44,5</u> 12,0-169,3	<u>23,5</u> 11,8-34,3	<u>4,2</u> 2,0-6,1
	2	<u>2,7 (7,0)***)</u> 0,02-11,0	<u>10,3 (9,3)</u> 0,02-78,4	<u>3,0 (3,8)</u> 0,02-15,1	<u>1,2 (2,3)</u> 0,12-8,6	<u>0,5 (2,1)</u> 0,11-0,8	<u>0,1 (2,2)</u> 0,05-0,1
Pb	1	<u>79,5</u> 15,3-239,2	<u>117,6</u> 25,9-445,8	<u>40,0</u> 12,0-76,3	<u>68,8</u> 20,5-130,0	<u>48,9</u> 22,9-93,2	<u>14,1</u> 10,6-17,7
	2	<u>20,4 (19,7)</u> 1,3-71,3	<u>21,5 (17,1)</u> 1,4-69,4	<u>3,2 (7,8)</u> 1,0-10,4	<u>7,9 (9,4)</u> 0,7-31,4	<u>3,6 (6,5)</u> 0,6-7,8	<u>1,1 (8,7)</u> 0,8-1,9
Zn	1	<u>124,6</u> 46,1-222,3	<u>228,7</u> 64,6-984,0	<u>180,5</u> 43,6-450,1	<u>242,9</u> 76,4-1083	<u>121,3</u> 43,3-252,3	<u>38,2</u> 20,3-57,6
	2	<u>17,5 (12,3)</u> 0,9-46,7	<u>27,1 (12,9)</u> 3,4-78,3	<u>30,4 (15,4)</u> 2,8-73,2	<u>30,7 (14,6)</u> 1,5-81,5	<u>14,2 (10,6)</u> 1,3-35,3	<u>3,3 (8,9)</u> 1,9-5,7
Mn	1	<u>446,9</u> 325-774	<u>434,5</u> 225-774	<u>427,2</u> 170-573	<u>515,9</u> 271-1007	<u>568</u> 426-774	<u>931</u> 256-2091
	2	<u>24,7 (5,7)</u> 11,1-73,0	<u>22,6 (5,3)</u> 9,9-79,0	<u>16,3 (3,9)</u> 4,8-28,6	<u>16,4 (3,4)</u> 6,3-73,8	<u>19,4 (3,3)</u> 8,6-28,7	<u>21,9 (3,0)</u> 10,1-41,5
Fe	1	<u>10084</u> 7202-13670	<u>9370</u> 4056-13321	<u>8837</u> 2482-13915	<u>10174</u> 5384-16397	<u>9201</u> 5524-13391	<u>2545</u> 1399-3356
	2	<u>69,6 (0,7)</u> 26,1-162,7	<u>44,8 (0,5)</u> 15,9-186,0	<u>34,1 (0,4)</u> 18,4-54,7	<u>24,5 (0,3)</u> 13,2-59,0	<u>54,4 (0,7)</u> 27,0-123,9	<u>38,4 (1,8)</u> 16,0-65,8
Cr	1	<u>33,8</u> 21,1-43,4	<u>37,9</u> 11,0-81,4	<u>136,3</u> 10,8-794,6	<u>40,9</u> 18,9-88,6	<u>41,4</u> 20,3-79,7	<u>10,0</u> 5,3-14,4
	2	<u>0,3 (1,1)</u> 0,17-0,7	<u>0,4 (1,0)</u> 0,02-1,9	<u>0,9 (0,6)</u> 0,05-4,6	<u>0,2 (0,5)</u> 0,01-1,2	<u>0,3 (0,9)</u> 0,05-0,8	<u>0,2 (1,5)</u> 0,03-0,4
Bi	1	<u>0,15</u> 0,1-0,18	<u>0,96</u> 0,08-6,91	<u>0,5</u> 0,07-2,28	<u>0,34</u> 0,11-1,68	<u>0,21</u> 0,15-0,28	<u>0,12</u> 0,08-0,14
	2	<u>0,037 (26,6)</u> 0,02-0,06	<u>0,031 (15,0)</u> 0,02-0,06	<u>0,035 (15,6)</u> 0,02-0,07	<u>0,033 (14,4)</u> 0,01-0,07	<u>0,031 (15,1)</u> 0,02-0,05	<u>0,035 (30,9)</u> 0,03-0,04

*Число проб; ** над чертой – среднее содержание ТММ, под чертой – min – max, ***подвижность.

В почвах Серпухова выявлены 3 устойчивые ассоциации: Cu–Cd–Sb, W–Zn и Bi–Cr, элементы которых обладают близким распределением. Его характеризуют моноэлементные карты, составленные для ТММ с наибольшим накоплением – Cu (Кс 8,4); Zn(4,8); Cr(4,6) (рис.1). Аномалия в северо-северо-западной части города сформирована под воздействием выбросов завода РАТЕП, Нефтебазы и Ватной фабрики. Всеверо-восточной части – под воздействием выбросов северной промзоны, завода им. Солнца, Серпуховского автозавода и завода “Химволокно”, а также в результате воздействия Московского шоссе и железной дороги. На юге высокое содержание ТММ обусловлено влиянием Серпуховского конденсаторного завода, завода АЗТ, а также железнодорожного и автотранспорта.

Подвижные формы тяжелых металлов и металлоидов. Наиболее близкие к фону концентрации п.ф. Синаблюдаются в рекреационной зоне (0,5 мг/кг). Наибольшее превышение над фоновыми значениями зарегистрировано в транспортной зоне (10,3 мг/кг), что связано с активным поступлением Си в почву от автотранспорта. Во всех функциональных зонах значительно (почти в 10 раз) превышено фоновое содержание п.ф. Zn. Наименьшие концентрации п.ф. Zn наблюдаются в рекреационной зоне (14,2 мг/кг), наибольшие в транспортной, жилой многоэтажной и усадебной (27,1, 30,4 и 30,7 мг/кг соответственно). Содержание п.ф. Pb также далеки от фоновых концентраций. Наибольшие концентрации зафиксированы в промышленной и транспортной зонах (20,4 и 21,5 мг/кг), наименьшие в жилой многоэтажной и рекреационной (3,2 и 3,6 мг/кг). Небольшие отклонения от фона наблюдаются у п.ф. Bi и Cr. Максимальное содержание п.ф. Cr с превышением фона в 11,5 раза было выявлено в зоне жилой многоэтажной застройки, где он поступает из бытовых отходов. Увеличение количества п.ф. Fe относительно фона наблюдается в промышленной, рекреационной и транспортной зонах (69,6, 54,4 и 44,8 мг/кг соответственно), в селитебных зонах его значения не превышают фоновые. Концентрации п.ф. Mn наиболее близки к фоновым в рекреационной и транспортной зонах, незначительное превышение наблюдается в промышленной зоне (24,7 мг/кг). Обеднены п.ф. Mn, также как и Fe, селитебные зоны.

Наибольшая подвижность (30,9-15,4% от валового содержания) отмечена у Bi, Zn и Pb. Подвижность Bi колеблется в среднем от 14,4% в усадебной зоне до 30,9% на фоне (табл. 1), подвижность Zn в среднем не превышает 15,4%. Подвижность наиболее опасного из рассматриваемых элементов Pb достигает максимума в промышленной и транспортной зонах – в среднем 19,7% и 17,1% соответственно. Подвижность Cr и Fe невелика – в среднем 0,5-

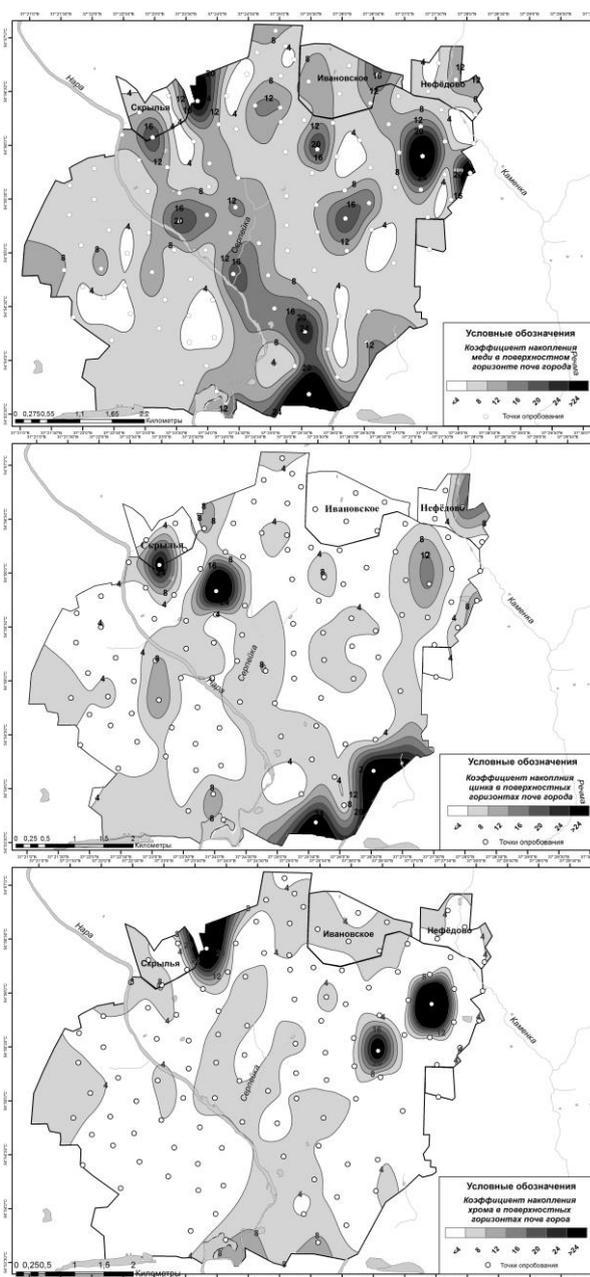


Рис. 1. Распределение меди, цинка и хрома в поверхностных горизонтах почв г. Серпухова

1,5% и 0,3-1,8% соответственно, а у Си убывает от 9,3% в транспортной и 7,0% в промышленной до 2,1% в парково-рекреационной зоне. Наибольшая подвижность (5,7%) Мп наблюдается в промышленной зоне.

Эколого-геохимическая оценка загрязнения городских почв. Анализ осредненного по функциональным зонам суммарного показателя загрязнения (Z_c) выявил значительное загрязнение почв ТММ в транспортной ($Z_c=56,6$) и многоэтажной жилой ($Z_c=42,6$) зонах. Чуть меньшее значение Z_c наблюдается в усадебной застройке ($Z_c=39,1$). Для всех этих функциональных зон присущ высокий уровень загрязнения и опасное экологическое состояние почв. Умеренно-опасное состояние наблюдается в промышленной ($Z_c=26,8$) и в рекреационной ($Z_c=25,1$) зонах.

Средняя по городу величина Z_c составила 39,1, что свидетельствует об опасном экологическом состоянии почв. 16,9% опробованных точек имеют низкий, неопасный уровень ($Z_c < 16$); 39,8% – средний, умеренно опасный ($16 < Z_c < 32$); 30,5% – высокий, опасный ($32 < Z_c < 64$); 9,4% – очень высокий, очень опасный ($64 < Z_c < 128$); 3,4% – максимальный, чрезвычайно опасный ($Z_c > 128$) уровень загрязнения почв (рис. 2).

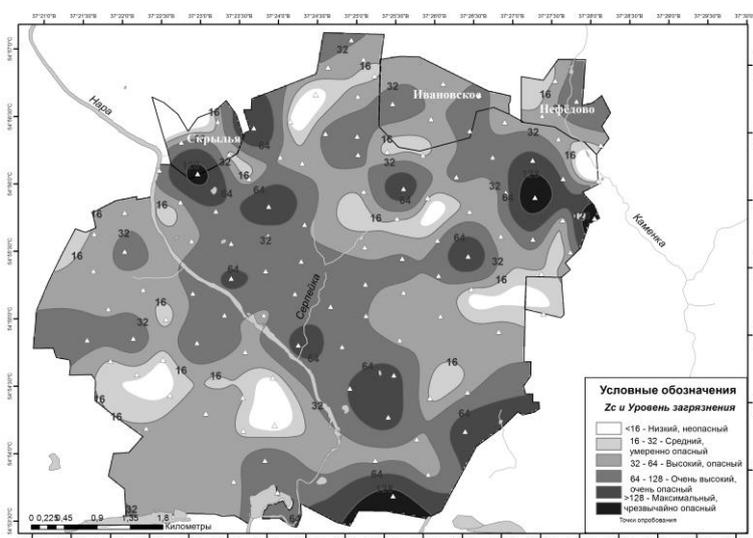


Рис. 2. Суммарное загрязнение ТММ поверхностных горизонтов почв г. Серпухова по показателю Z_c

наибольшее среднее зафиксировано в селитебной зоне. Содержания п.ф. Мп и Сг не превышают установленных ПДК.

Выводы

В результате антропогенного воздействия меняются основные физико-химические свойства почв: рН, содержание гумуса, минерализация и грансостав, что усиливает аккумуляцию ТММ в верхнем слое городских почв.

Анализ геохимических спектров показал, что приоритетными поллютантами почв г. Серпухова являются Cu (Кс 8,4), Pb (5,3), Zn, Sb, Ni, Cr, W, Sn (4,8-4,4), Bi (3,2). Такой набор ТММ обусловлен промышленной специализацией города и отдельных функциональных зон. В транспортной зоне по сравнению с фоновыми почвами наиболее активно аккумулируются Cu, Pb, Zn, Sn, W (Кс 10,8-7), Sb, Ni, Bi, Cr (6,4-4), которые поступают от автотранспорта. В промышленной – Cu (Кс 7,1), Ni, Pb (5,3-4,6), Sb, Cr, W, Zn (3,6-2,9), что связано с выбросами различных промышленных предприятий.

Во всех зонах города выявлено превышение концентрации п.ф. Pb и Zn над фоновыми значениями, содержание п.ф. Mn, Bi и Cr отличается от фона незначительно.

ПДК Zn и Pb в почвах г. Серпухова превышены во всех функциональных зонах. Zn является самым опасным загрязнителем с многократным превышением ПДК, максимальным в транспортной зоне ($K_o=5,1$). Наиболее загрязнена усадебная застройка, в которой ПДК превышены по максимальному количеству ТММ – 7 из 8. Наиболее высокие значения K_o наблюдаются у п.ф. Pb в транспортной и промышленной зонах. В транспортной зоне обнаружены также значительные превышения норматива по содержанию п.ф. Си с локальным максимумом $K_o=26,1$. Максимальные концентрации подвижного Zn во всех зонах превышают ПДК,

Средняя по городу величина Z_c составила 39,1, что свидетельствует об опасном экологическом состоянии почв. Высокая степень загрязнения почв характерна для транспортной ($Z_c 56,6$) и селитебной многоэтажной (42,6) зон.

Работа выполнена при финансовой поддержке Русского географического общества (договор № 03/2017-РГО-РФФИ).

Библиографический список

1. Касимов, Н.С. Экогеохимия ландшафтов. М.: ИП Филимонов М.В., 2013. – 208 с.
2. Экологическая ситуация в городе Серпухове и перспективы ее улучшения / Под ред. Ф.И. Хакимова, А.Ю. Поповой, А.С. Керженцева. М.: изд-во ПОЛТЕКС, 2000, 228 с.
3. Почвы Московской области и их использование. Т. 1. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2002. 500 с.
4. Регионы и города России: интегральная оценка экологического состояния / Под ред. Н.С. Касимова. М.: ИП Филимонов М.В., 2014, 560 с.
5. Limbeck A., Puls C. Particulate emissions from on-road vehicles / Urban airborne particulate matter: origin, chemistry, fate and health impacts / Ed. by F. Zereini, C.L.S. Wiseman. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2011. P. 63-79.
6. Demetriades A., Birke M. Urban Geochemical Mapping Manual: Sampling, Sample preparation, Laboratory analysis, Quality control check, Statistical processing and Map plotting. EuroGeoSurveys, Brussels, 2015. 162 pp.
7. Касимов Н.С., Власов Д.В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // Вестник Моск. ун-та. Серия 5. География. 2015. № 2. С. 7–17.
8. ГН 2.1.7.2041–06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. 15 с.
9. Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е., Власов Д.В. Мониторинг засоления снега и почв Восточного округа Москвы противогололедными смесями // Фундаментальные исследования. 2014. № 11-2. С. 340-347.
10. Экогеохимия городских ландшафтов / Под ред. Н.С. Касимова. М.: Изд-во МГУ, 1995. 336 с.



УДК 550.52:552.31

*Н. М. Лебедева¹, А. А. Носова², А. В. Каргин³, Л. В. Сазонова⁴,
Я. С. Тихомирова⁵, Е. В. Пересецкая⁶*

ЭВОЛЮЦИЯ КИМБЕРЛИТОВОГО РАСПЛАВА ТРУБКИ ИМ. В. ГРИБА, НА ПРИМЕРЕ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МЕГАКРИСТАХ ГРАНАТА*

Аннотация: В работе описаны полиминеральные включения, содержащиеся в различных по составу гранатах из кимберлитов трубки им. В. Гриба. На основе детального изучения состава и петрографии включений сделаны выводы о нескольких стадиях проработки гранатов кимберлитовым расплавом/флюидом.

Ключевые слова: включения, кимберлиты, эволюция кимберлитового расплава, Архангельская алмазная провинция.

Об авторах:

¹ М.н.с. ИГЕМ РАН, Москва, hloantit@gmail.com.

² Доктор г.-м. наук, зав. лаб, ИГЕМ РАН, Москва, nosova@igem.ru.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 16-05-00298 и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-575.2017.5.

^{^3} К.з.-м. наук, вед. научный сотрудник, ИГЕМ РАН, Москва, kargin@igem.ru.

^{^4} К.з.-м. наук, доцент, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, sazonovalv52@mail.ru.

^{^5} М.н.с. ГЕОХИ РАН, Москва, y.s.tikhomirova@gmail.com.

^{^6} Студентка, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, katenka1400@gmail.com.

*N. M. Lebedeva, A. A. Nosova, A. V. Kargin, L. V. Sazonova, Y. S. Tikhomirova,
E. V. Peresetskaya*

THE KIMBERLITE MELT COMPOSITION EVOLUTION: EVIDENCE FROM POLYMINERALIC INCLUSIONS WITHIN GARNET FROM THE V. GRIB KIMBERLITE

Abstract. *Polymineralic inclusions in different groups of garnet macrocrysts from the V. Grib kimberlite have been studied. Detailed study of the inclusion composition and petrography indicates several stages of garnet and kimberlite melt interaction.*

Keywords: *kimberlite, megacrysts, polymineralic inclusion, kimberlite melt evolution, Arkhangelsk diamond provinc.*

Введение

Важной проблемой при изучении кимберлитов является определение состава и особенностей их расплава, а также характера эволюции этого расплава по мере подъема магмы. Состав первичного кимберлитового расплава, как и характер изменения его состава в процессе метасоматического взаимодействия с мантийным веществом и фракционной кристаллизации, остается предметом дискуссии [1, 2]. Одним из путей решения этой проблемы является изучение полиминеральных включений в минералах-макрокристах из кимберлитов [3]. Макрокристы Grt образуются на разных стадиях взаимодействия кимберлитового расплава с мантийными перидотитами. Впоследствии они могут захватываться новой порцией кимберлитового расплава и выноситься им к поверхности. Расплав может захватывать как сингенетичный расплав/флюид, так и в ходе подъема в них могут образовываться вторичные включения и микротрещины, которые заполняет транспортирующий расплав/флюид. Состав включений и микропрожилков указывает на состав кимберлитового расплава/флюида на разных стадиях его эволюции вплоть до самых поздних. В работе приводятся результаты изучения полиминеральных включений в мегакристах граната различного состава из кимберлитов трубки им. В. Гриба, Архангельская алмазоносная провинция (ААП), становление которой произошло 376 ± 3 млн. лет [4]. Трубка им. В. Гриба выделяется среди прочих трубок ААП тем, что выносит большое количество магматических и метасоматических коровых и мантийных ксенолитов, а также мегакристов Grt, Crx, Ol, Phl, Ilm [5].

1. Методы

Изучение состава зерен мегакристов Grt и основных минералов из включений проводилось в прозрачно-полированных шлифах и шашках. Исследования состава минералов и их взаимоотношений проводились в лаборатории локальных методов исследования геологического факультета МГУ при помощи сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV».

Содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) и малых элементов определены методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в Институте микроэлектроники и информатики РАН (ИМИ РАН, Ярославль).

2. Геохимия гранатов

Полиминеральные включения были обнаружены в Grt различной природы: мегакристах, лерцолитовых, эклогитовых и коровых гранатах (рис.1а) В мантийных Grt содержание пиропового компонента 68-77 %. В коровом Grt содержание пиропового компонента 29 %, альмандинового 36-37 % и гроссулярового 33-35 %. На основании предыдущих исследований Grt из кимберлитов трубки им. В. Гриба [5] и основываясь на различиях в содержаниях Cr, Ti, Ca, Grt, содержащие включения, были разделены на 6 групп (табл. 1).

Таблица 1

Группы гранатов, содержащих полиминеральные включения

№ пп	Группы	Образцы №	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Mg#
1	Высоко-Cr мегакристы	8.1, 14Гр1-791-1	4.30-5.30	0.87-1.12	4.63-5.83	0.79-0.82
2	Средне-Cr мегакристы	14Гр1-739-3, 13Гр1-754-1, 17Гр1-683-4, 13Гр1-796-2, 14Гр1-760-1	2.67-3.52	0.60-1.11	3.38-5.36	0.79-0.82
3	Низко-Cr мегакристы	17Гр1-704-1, 17Гр1-290-2, 17Гр1-614-8, 13Гр1-508-2	2.12-2.50	0.45 – 0.91	3.47-5.21	0.78-0.81
4	Эклогитовые	17Гр1-334-1, 13Гр1-569-2	до 0.29	0.18 – 0.39	6.32-9.85	0.66-0.76
5	Перидотитовые	14Гр1-634	4.43 - 6.16	до 0.26	4.85-5.52	0.80-0.83
6	Коровые	17Гр1-760-7	Н.п.о.	0.21-0.31	12.19-12.93	0.44

Изученные мегакристы из разных групп по содержанию Cr перекрываются по химическому составу с мегакристами из кимберлитовых полей мира [2]. Спектры REE демонстрируют постепенное обогащение LREE от низко-Cr к высоко-Cr мегакристам (рис. 1б, табл. 2). Отсутствие признаков синусоидального распределения REE для средне и высоко-Cr мегакристов свидетельствует о том, что гранаты находились в равновесии с обогащённым LREE кимберлитовым расплавом. В низко-Cr Grt наблюдается выполаживание спектра REE в области Gd, что может быть реликтом их перидотитового происхождения. Предполагается, что мегакристы трубки им. В. Гриба образовались в ходе метасоматического преобразования мантийных перидотитов при инфильтрации фракционированных кимберлитовых расплавов/флюидов сквозь них [5].

Эклогитовые Grt имеют деплетированный характер [6] распределения REE, что подтверждает, что они не находились в равновесии с кимберлитовым расплавом.

Таблица 2

Геохимические характеристики мегакристов гранатов и граната из эклогитов

Группа гранатов	(La/Yb) _{Cl}	(La/Gd) _{Cl}	(Eu/Gd) _{Cl}	Zr/Y	Sm/Ti	(Sm/Eu) _{Cl}	Zr/Hf
Высоко-Cr	0.009-0.01	0.01-0.02	0.81-0.93	1.17-1.62	0.29-0.42	0.65-0.81	0.84-0.97
Средне-Cr	0.003-0.02	0.007-0.06	0.91-0.94	0.8	1.84-2.21	0.70-0.80	0.64-0.70
Низко-Cr	0.002-0.006	0.006-0.01	0.86-0.94	0.93-1.06	0.20-0.30	0.68-0.77	0.72-0.83
Эклогитовый гранат	0.01-0.02	0.009-0.03	0.99-2.00	1.00-1.58	1.07-1.66	0.62-0.71	0.86-1.32

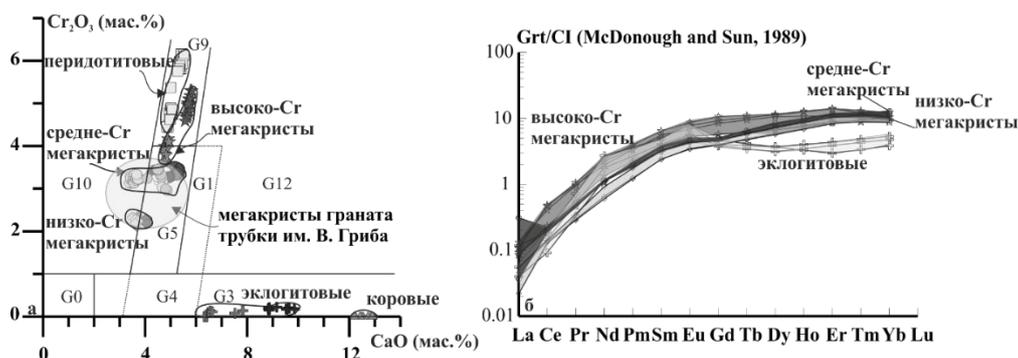


Рис. 1. а – Классификационная диаграмма Cr₂O₃-CaO по [7] и характеристика выделенных групп; б - Спектры REE для некоторых гранатов из различных групп по макрокомпонентному составу

3. Морфология и петрография включений

На основании позиции включений в кристалле-хозяине (изолированное, связанное с сетью прожилков), морфологии включений и их минерального состава, изученные полиминеральные включения были разделены на три типа.

В **1 тип** были выделены включения угловатой формы, размером около 400 мкм, практически полностью замещенные Serp, в котором сохраняются реликты Crpx, Птм или Cr-Spl. Во включениях со шпинелью встречается Амр. Включения окружены серпентиновой оболочкой с Cr-Spl, которая связана с крупными трещинами, проходящими через все зерно (рис. 2а).

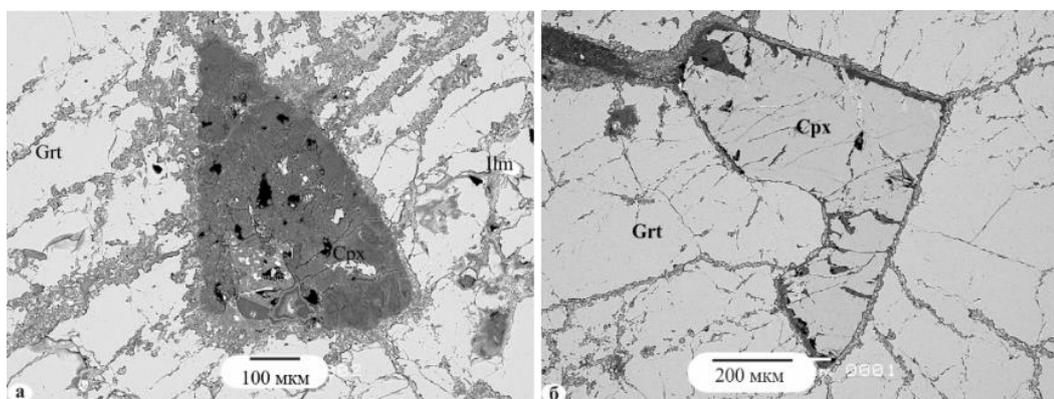


Рис. 2. а - полиминеральное включение в гранате (Grt), в котором сохранились реликты клинопироксена (Crpx) и ильменита (Ilm), вся остальная часть замещена серпентином и хлоритом; б - мономинеральное включение клинопироксена (Crpx) в гранате (Grt). Образец 14Гр1-739-3

К **типу 2** мы отнесли включения, в которых сохранились Prv, Птм, Cr-Spl, с включениями Carb, Crpx, Phl. Поскольку матрикс, в который погружены эти минералы и который, корродирует и частично их замещает, имеет либо карбонатно-силикатный, либо сульфатный состав, в этой группе были выделены две подгруппы. К подгруппе 2а отнесены включения, содержащие поздние Амр и Serp, а к подгруппе 2б – Clt и Vrt.

Подтип 2а. Крупные включения размером более 500 мкм, угловатой формы состоящие из Phl, Амр, Cr-Spl, Serp, Птм, Prv. Центральная часть включения выполнена серпентином. В серпентине расположены зерна Амр неправильной формы, реликты Crpx. Вдоль границы с гранатом концентрируются рудные минералы (Crpx, Птм, Cr-Sp). Зерна Prv в серпентиновой массе - мелкие, до 5 мкм. Cr-Spl образует кубические зональные кристаллы. Птм представлен кристаллами неправильной формы, в ряде случаев они обрастают апатитом и рутилом. К

включению подходят только мелкие «сухие» трещины. Вокруг включения присутствует зона, в которой много мелких включений хлорита, серпентина (рис. 3).

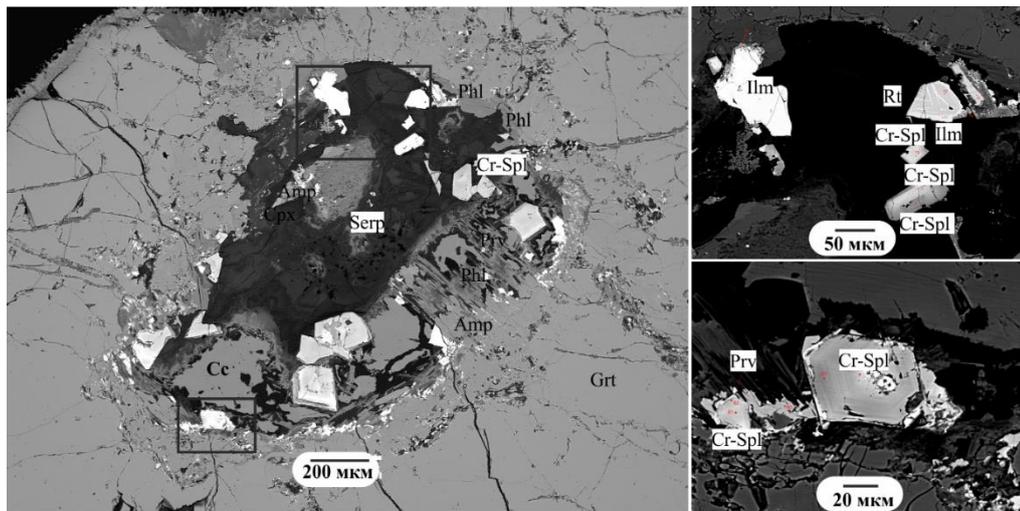


Рис. 3. Полиминеральное включение 2а типа, в котором сохранились реликты клинопироксена (Срх), ильменита (Илм) и перовскита (Прв). Образец 8.1

Подтип 2б. Крупные включения линзовидной и прямоугольной формы, размером более 600 мкм, состоящие из иголочек Phl, Cr-Spl, Cc, сульфатов бария и стронция (рис. 4).

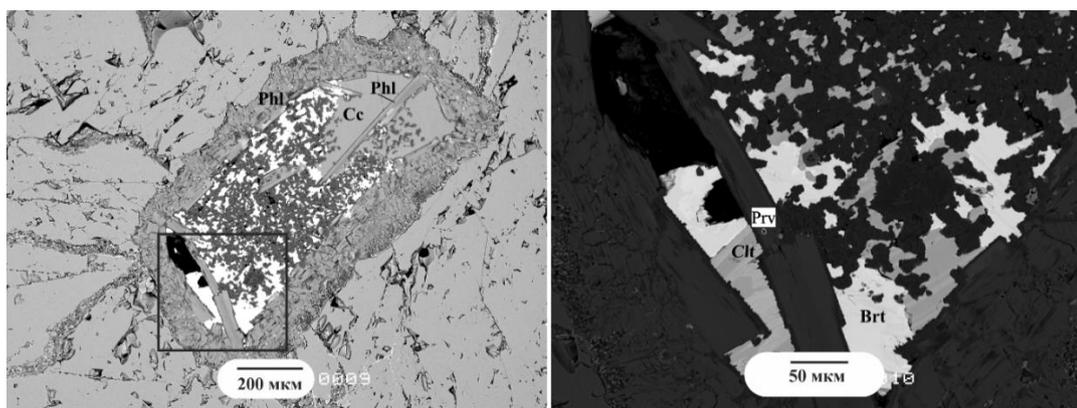


Рис. 4. Полиминеральное включение 2б типа, в котором сохранилось зерно перовскита (Прв). Также присутствуют продукты солевого распада: барита (Brt) и целестина (Clt). Образец 17Гр1-704-1

В части полиминеральных включений Phl по трещинам замещается целестином, бари- том вместе с хлоритом, а основной объем включения заполнен тонкими прорастаниями ба- рита и целестина друг с другом. Также в этих включениях обнаружены минералы, которые можно отнести к более ранней ассоциации: изометричные зерна Prv в Phl и Cr-Spl с мелкими включениями Cc, отличающаяся по составу от зональной Spl.

Тип 3 представлен полиминеральными включениями овальной и угловатой формы, размером от 200 до 500 мкм. Они сложены Phl, Amp, Cr-Spl, Срх, Cc. Phl и Amp приурочены к внешней границе включения с гранатом-хозяином. В ряде случаев на Amp нарастает высо- ко-глиноземистый Срх. Serp-Chl сростки, представляющие собой тонкоигольчатые, зональ- ные агрегаты, часто образующие сферолиты, заполняют пространство между Phl, Amp и мо- гут занимать до 80 % включений. В серпентиновую массу погружены зерна Cc, неправиль- ной, субидиоморфной формы, а также иголочки Ap. К включениям подходят крупные про- жилки, мощностью до 100 мкм, заполненные аналогичными минералами (рис. 5).

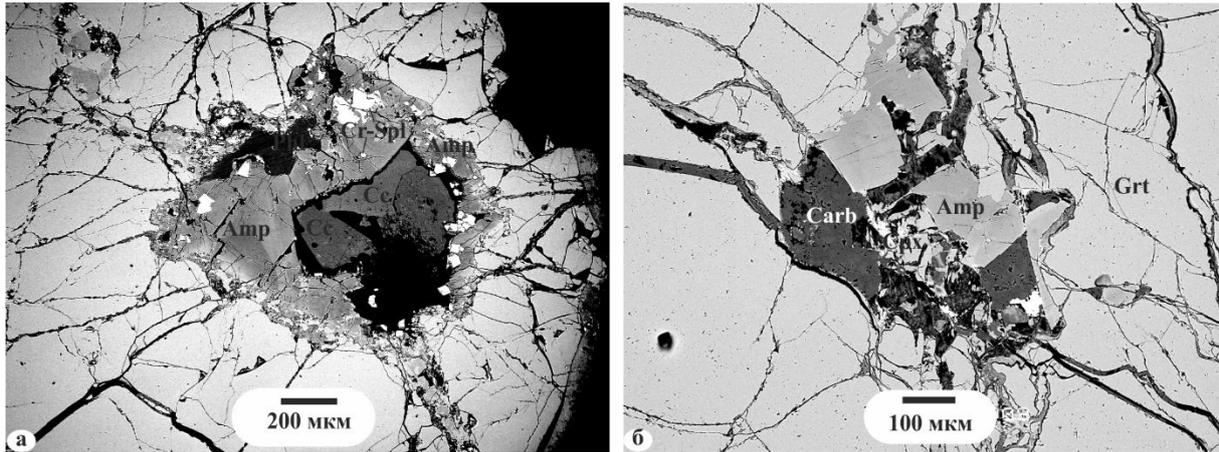


Рис. 5. Полиминеральные включения 3 типа в гранатах (Grt), состоящие из амфибола (Amp), флогопита (Phl), карбоната (Carb), серпентина, хром-шпинели (Cr-Spl); а - образец 8.1, б - 17Гр1-760-7

Также в гранатах встречаются мономинеральные включения. В средне-Сг мегакристе Grt найдено зерно Crx гипидиоморфной формы, размером 500 мкм. К нему подходит несколько трещин, заполненных серпентином и само зерно окружено тонкой серпентиновой оболочкой (рис. 26). Встречаются зерна ильменита округлой, вытянутой формы, размером до 300 мкм в диаметре. По краям некоторые зерна обрастают Serp и высоко-Mn Пт. Серпентин образует округлые или вытянутые включения, возможно исходно оливинового состава.

4. Минералы включений

Ильменит: Мономинеральные включения ильменита встречаются только в мегакристах, для них характерны содержания MgO 12.71 - 14.03 вес. %, Cr₂O₃ 3.09 - 4.11 вес. %, Al₂O₃ 0.56 - 1.01 вес. %. Содержание MgO 11.99 - 12.13 вес. % и Al₂O₃ 0.42 - 0.85 вес. % в ильмените из полиминеральных включений меньше, чем в мономинеральных зернах, а концентрации Cr₂O₃ 4.81-5.79 вес. %.

Клинопироксен: Встречен в мономинеральных и полиминеральных включениях только в средне-Сг мегакристе. Клинопироксены близки по составу между собой: их Mg# колеблется от 0.91 до 0.89, Cr₂O₃ 0.87-1.54 вес. %, Al₂O₃ 1.84-2.64 вес. % и TiO₂ 0.30-0.53 вес. %. По химическому составу клинопироксены из включений занимают промежуточное положение между клинопироксеном из деформированных перидотитов и высоко-Сг мегакристами клинопироксена, которые образовались при воздействии кимберлитового расплава с литосферной мантией [4, 8].

Мономинеральное включение клинопироксена характеризуется следующими отношениями высоkozарядных элементов (La/Yb)_{CI} = 9.53-14.14, (La/Gd)_{CI}=1.08-1.24 и Zr/Hf=0.23-0.30, тогда как клинопироксен из полиминеральных включений сильнее обогащен LREE и имеет (La/Yb)_{CI}=15.50-19.88, (La/Gd)_{CI}=2.52-3.40 и Zr/Hf=0.82-1.34. Различие клинопироксенов по степени обогащения LREE может быть связано с изменением содержания карбонатной компоненты в равновесном расплаве.

Слюда: В полиминеральных включениях в мегакристах, эклогитовых и перидотитовых гранатах, слюда представлена зональным флогопитом. Состав флогопита не зависит от положения во включении, но зависит от состава граната. В высоко-Сг гранатах самая высоко-Сг и высоко-Ti слюда, а в низко-Сг гранатах содержание Сг и Ti минимальное среди флогопитов. Содержание основных элементов колеблется из-за этого в очень широких интервалах: Cr₂O₃ от 0.15 до 3.53 вес. %, Al₂O₃ от 13.01 до 20.65 вес. %, TiO₂ от 0.08 до 4.25 вес. % и от 3.44 до 11.38 вес. % FeO, Mg# 72.74-93.08.

В коровом гранате слюда, которая находится во включениях в сростках с амфиболом, является биотитом. Содержание Cr ниже порога обнаружения, Al_2O_3 от 21.76 до 22.68 вес. %, TiO_2 от 1.59 до 1.59 вес. % и от 13.44 до 14.41 вес. % FeO, Mg#=64-66.

Амфибол: Зерна амфибола образуются по внешней части включений в высоко-Cr, средне-Cr мегакристаллах и коровом гранате и представлены Ca группой. В мегакристаллах амфиболы высокомагнезиальные (0.81-0.88) относятся к OH, F, Cl подгруппе, чаще всего представлены паргаситом и саданагаитом. В коровом гранате амфиболы низкомагнезиальные (0.45-0.56) и представлены паргаситом.

Хром-шпинель: Встречается во включениях во всех группах Grt. Большинство изученных зерен принадлежит базитовому тренду (Mitchell 1995), они содержат Cr_2O_3 12.37-37.88 вес. %, Al_2O_3 9.86-52.85 вес. % и TiO_2 0.39-5.22 вес. % и $Fe_2O_3=2.70-12.94$ вес. %. Зерна часто зональные и к краю зерна увеличивается содержание Al.

Во включениях в средне-Cr мегакристаллах были обнаружены несколько зерен Cr-Spl, которые содержат Carb включения размером меньше 10 мкм. По химическому составу шпинели принадлежат к кимберлитовому тренду [9]. они имеют другой состав (в вес. %): Cr_2O_3 32.57-37.19, Al_2O_3 3.97-5.74 и TiO_2 7.19-11.49 и Fe_2O_3 12.90 - 17.21.

5. Обсуждение и выводы

Петрографическая позиция мономинерального включения Crx в Grt, позволяет предположить их сингенетичность, что подтверждается также геохимическим равновесием между ними. Включения 1 типа и 2 типа, встреченные только в мегакристаллах, возможно сохранили реликты сингенетичных минералов (Crx, Pm, Prv). По мономинеральному клинопироксеновому термобарометру [11] температуры равновесия для клинопироксена поли и мономинеральных включений были оценены в 1082-1188°C и давление порядка 5 ГПа, при допущении, что клинопироксены находились в равновесии с гранатами.

Включения 3 типа и присутствующие во включениях 1 и 2 типа замещения флогопита амфиболом и хлоритом и замещения клинопироксена могли происходить после захвата и подъема мегакристаллов новой порцией кимберлитового расплава на небольших глубинах. Нельзя исключить, что взаимодействие с кимберлитовым расплавом приводило к частичному плавлению граната и образованию Phl, Cr-Sp [10]. Несмотря на то, что гранаты, содержащие включения, образовывались на разных глубинах (мегакристаллы граната из трубки им. В. Гриба образовались на глубинах, соответствующих 4–5 ГПа [5], эклогитовые и коровые гранаты были захвачены кимберлитом на относительно небольших глубинах), в них присутствуют сходные минеральные ассоциации, включающие амфибол. Это свидетельствует о преобразовании включений и формировании микропрожилков за счет позднего кимберлитового расплава/флюида.

Можно представить следующую последовательность формирования включений: мегакристаллы граната образовались под воздействием протокимберлитового расплава/флюида на перидотиты. Вероятно, в этот момент и были захвачены клинопироксены, перовскит и ильменит включений. Затем мегакристаллы были захвачены более высоко-Ti расплавом, который и достиг поверхности и сформировал трубку. В результате взаимодействия мегакристаллов с этим расплавом мы видим высоко-Ti каймы на мегакристаллах [4, 5]. В этот же момент ксенолиты перидотитов, эклогитов были раздроблены и гранаты оказались в виде обособленных зерен. В результате декомпрессии из-за быстрого подъема гранаты растрескались и по трещинам прошел высоко-Ti расплав, который возможно привел к частичному плавлению граната и образованию Phl, Cr-Spl. После подъема на зерна Grt воздействовал расплав, обедненный Cr, Ti из-за фракционирования Spl и обогащенный Ba, Sr. В этот момент Phl и Crx были замещены Amp, Chl, появились включения, содержащие Brt и Clt.

Библиографический список

1. Merry M. Megacryst suites from the Lekkerfontein and Uintjiesberg kimberlites, southern Africa: Evidence for a non-cognate origin / M. Merry, A. le. Roex // South African J. Geol. – 2007. – Т. 110. – № 4. – P. 597–610.
2. Pivin M. Metasomatic mantle origin for Mbuji-Mayi and Kundelungu garnet and clinopyroxene megacrysts (Democratic Republic of Congo) / M. Pivin, O. Féménias, D. Demaiffe // Lithos. – 2009. – Т. 112. – P. 951–960.
3. Achterbergh V. Melt inclusions from the deep Slave lithosphere : implications for the origin and evolution of mantle-derived carbonatite and kimberlite / V. Achterbergh, W. L. Griffin, C.G. Ryan et al. // Abstract from 8th International Kimberlite Conference, Victoria, BC, Canada, 2004. – Т. 76. – P. 461–474.
4. Larionova Y.O. Kimberlite Age in the Arkhangelsk Province, Russia: Isotopic Geochronologic Rb–Sr and Ar and Mineralogical Data on Phlogopite / Y. O. Larionova, L. V. Sazonova, N. M. Lebedeva et al. // Journal of Petrology. – 2016. – Т. 24. – № 6. – P. 562–593.
5. Kargin A.V. Composition of garnet and clinopyroxene in peridotite xenoliths from the Grib kimberlite pipe, Arkhangelsk diamond province, Russia: Evidence for mantle metasomatism associated with kimberlite melts / A.V. Kargin, L.V. Sazonova, A. A. Nosova et al. // Lithos. – 2016. – Т. 262. – P. 442–455.
6. Smart K. A Record of Paleoproterozoic Subduction preserved in the Northern Slave Cratonic Mantle : Sr-Pb-O Isotope and Trace-element Investigations of Eclogite Xenoliths from the Jericho and Muskoх Kimberlites / K. Smart, T. Chacko, A. Simonetti, D. Sharp Zachary, L. M. Heaman // Journal of Petrology. – 2014. – Т. 55. – №. 3. – P. 549–583.
7. Grütter H. An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers / H. Grütter, J. Gurney, A. Menzies, F. Winter // Lithos. – 2004. – Т. 77. – P. 841–857. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2004.04.012>.
8. Kargin A.V. Cr-rich clinopyroxene megacrysts from the Grib kimberlite, Arkhangelsk province, Russia: relation to clinopyroxene–phlogopite xenoliths and evidence for mantle metasomatism by kimberlite melts / A.V. Kargin, L.V. Sazonova, A. A. Nosova, N. M. Lebedeva, V. V. Tretyachenko, A. Abersteiner // Lithos. – 2017. – V. 292–293. – P. 34–48.
9. Mitchell R. H. Kimberlites, Orangeites, and Related Rocks / R. H. Mitchell. – Boston, MA : Springer US, 1995. doi:10.1007/978-1-4615-1993-5.
10. Kiseeva E. S. Mantle melting versus mantle metasomatism – «The chicken or the egg» dilemma / E. S. Kiseeva, V. S. Kamenetsky, G. M. Yaxley, S. R. Shee // Chemical Geology. – 2017. – P. 455. – P. 120–130.
11. Nimis P. Calibration and testing of a Cr-in-Cpx barometer and an enstatite-in-Cpx thermometer / P. Nimis // Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. Part I. – 2000. – P. 541–554.



УДК 549.283:553.41 (571.65)

А.С. Макишаков¹, Р.Г. Кравцова², Л.А. Павлова³

САМОРОДНОЕ ЗОЛОТО ЭПИТЕРМАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КВАРЦЕВАЯ СОПКА (СЕВЕРНОЕ ПРИОХОТЬЕ)*

Аннотация. Проведено изучение самородного золота эпитеpмального золото-серебряного месторождения Кварцевая Сопка. Установлена высокая дисперсия его основного состава: кюстелит – электрум – самородное золото. Выявлен качественно-количественный состав примесей. Сделан вывод, что состав золота отчетливо указывает на его принадлежность к определенной геохимической обстановке и генетическому типу оруденения.

Ключевые слова: золото-серебряная минерализация, самородное золото, элементы-примеси, РСМА.

Об авторах:

¹ К. г.-м. н., с. н. с., Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: artem_m@mail.ru.

² Д. г.-м. н., в. н. с., Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail krg@igc.irk.ru.

³ К. х. н., с. н. с., Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail:

*Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.125.3 (0350-2016-0025) (70%) и при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-05-0095-а) (20%), МП СО РАН № 64 (0350-2018-0001) (10%) с использованием научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН (г. Иркутск).

A.S. Makshakov, R.G. Kravtsova, L.A. Pavlova

NATIVE GOLD FROM THE KVARTSEVAYA SOPKA EPITHERMAL DEPOSIT (NORTHERN OKHOTSK REGION)

Abstract. *The study of native gold of the Kwartsevaya Sopka epithermal gold-silver deposit is carried out. A high dispersion of its composition has been established: kustelite – electrum – native gold. The qualitative and quantitative composition of trace elements is determined. It is concluded that the composition of gold clearly indicates its belonging to a certain geochemical environment and the type of mineralization.*

Keywords: *gold-silver mineralization, native gold, trace elements, EMPA.*

Месторождение Кварцевая Сопка находится на Северо-Востоке России, на территории одного из крупнейших рудных районов Магаданской области – Эвенского (Северное Приохотье). В структурном отношении оно расположено в центральной части Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, в его внешней зоне, на периферии Верхне-Туромчинской кольцевой вулканоструктуры [1–4] и относится к типичной для вулканогенных поясов близповерхностной эпитермальной убогосульфидной золото-серебряной (Au-Ag) формации руд [5]. Залегают месторождение среди гидротермально измененных эффузивов верхнемеловой вархаламской толщи – риодацитов, дацитов, их туфов и игнимбритов. Рудные тела представлены, в основном, маломощными кварцевыми, кварц-адуляровыми жилами и жильными зонами, которые приурочены к системам разрывных нарушений, опережающих глубинные разломы. Определения Ag/Ag возраста оруденения, выполненные для кварц-адуляровых жил, показали 80.5 ± 0.2 млн. лет [6, 7], что соответствует позднему мелу. Из процессов околорудного метасоматоза наиболее широко проявлены окварцевание, серицитизация и адуляризация.

Основной вещественный состав руд: кварц (90–95 %), адуляр (5–10 %, иногда до 50 %), серицит, гидрослюда, карбонат, каолинит (1–10 %) и рудные минералы (1–3 %). Из рудных минералов наиболее распространенным является пирит (до 95 % от всей рудной минерализации), главными – аргентит-акантит и электрум. Широко проявлены сульфосоли серебра (полибазит-пирсеит, пираргирит, Se-пирсеит), самородное золото, кюстелит, науманнит, агиларит. Реже встречаются штрмейерит, миаргирит, самородное серебро, прустит, стефанит, блеклые руды, галенит, сфалерит, халькопирит, еще реже – антимонит, петцит, гессит [8, 9]. Характерной чертой месторождения является моностадийный характер формирования оруденения. Руды формировались в одну продуктивную золото-аргентитовую стадию [8]. Отношение Au:Ag – 1:25. Запасы золота составляют 25 т при среднем содержании 10 г/т [10].

Геохимический состав руд: Au, Ag, As, Sb, Se, Te, Hg, Pb, Zn, реже – Cu, Bi, W и Mo. Главными являются только два элемента – Au и Ag. Установлен отчетливо зональный характер распределения Au, Ag и сопутствующих элементов-индикаторов оруденения (As, Sb, Se, Te, Hg, Pb, Zn, Cu, Bi, W, Mo). Максимальные концентрации Ag характерны для приповерхностных горизонтов месторождения. Из сопутствующих элементов наиболее высокие концентрации отмечены для Hg, Sb и Te. С глубиной концентрации Ag снижаются, Au – повышаются. Заметно увеличивается количество и содержание сопутствующих элементов – As, Se, Pb, Cu, Zn, Bi, W, Mo [11–15].

При исследовании вещественного состава руд на месторождении Кварцевая Сопка основное внимание нами было уделено изучению собственно самородного золота. Следует отметить, что, характеризуя самородное золото, мы придерживались определенной терминологии.

гии, основанной на его пробности и принятой ранее в работах [5, 16–18]: «самородное сереб-

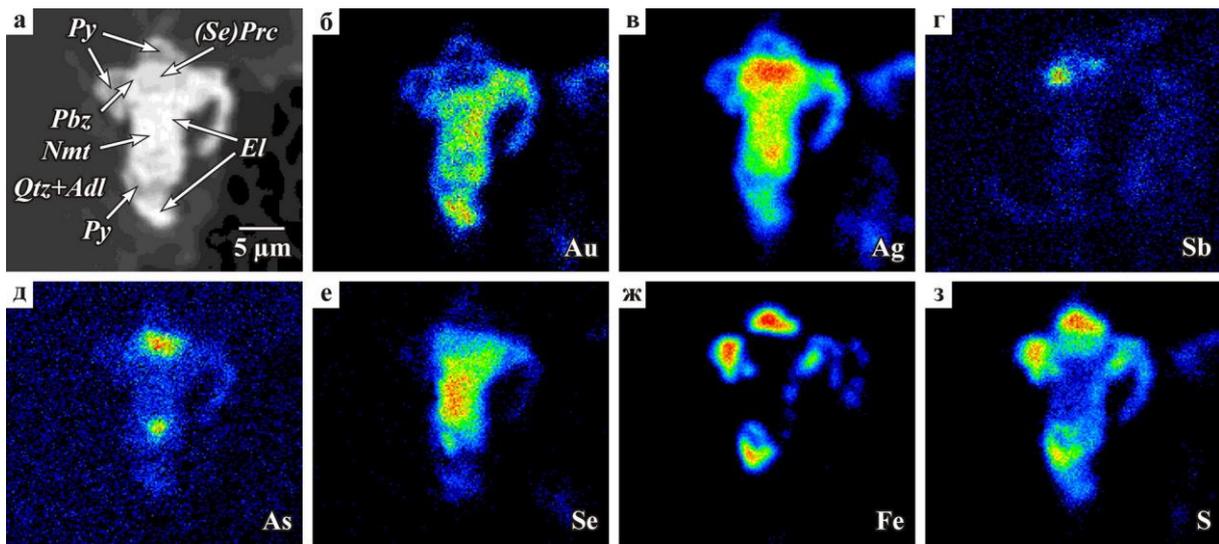


Рис. 1. Включение, состоящее из тонкодисперсного электрума (*El*) в сростании с науманнитом (*Nmt*), Se-пирсеитом (*(Se)Prc*), полибазитом (*Pbz*) и пиритом (*Py*) в кварц-адуляровой массе (*Qtz+Adl*). Изображения даны: а – в обратно-рассеянных электронах; б(*Au*), в(*Ag*), г(*Sb*), д(*As*), е(*Se*), ж(*Fe*), з(*S*) – в рентгеновских лучах.

ро» (0–100 ‰), «кюстелит» (100–250 ‰), «электрум» (250–700 ‰); «самородное золото» (700–1000 ‰). Золотины отбирались из большеобъемных минералого-геохимических проб. Опробовались золотоносные адуляр-кварцевые жилы с различных горизонтов месторождения (от поверхности до глубины 150 м).

В дальнейшем зерна золота были вмонтированы в брикетированные аншлифы (шайбы) и изучены методами рудной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью микроанализатора Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd., Япония) по методикам [19, 20]. При микроанализе были использованы волновые и энергодисперсионный спектрометры (г. Иркутск, ИГХ СО РАН). Условия анализа: ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток зонда – 20 нА, минимальный диаметр зонда – 1 мкм, экспозиция набора спектров 30–60 секунд. С целью исключения возможного захвата элементов из окружающих фаз при количественных определениях элементов-примесей анализировались зерна размером 3–5 мкм и более.

Как было установлено, размеры зерен самородного золота варьируют от микронных (2–10 мкм) до мелких (10–100 мкм). Видимое золото размером более 100 мкм (0.1–1.5 мм) встречается реже. Значительную же часть составляет тонкодисперсное золото, размер частиц которого не превышает 10 мкм (рис. 1). Золотины имеют преимущественно изометричную форму (угловатую, комковидную, неправильную). Встречаются чешуйчато-листоватые и пластинчатые формы. Преобладают зональные структуры, осложненные разными неоднородностями.

Самородное золото выполняет трещины и интерстиции в кварце и кварц-адуляровых агрегатах, а также тесно ассоциирует с рудными минералами. Чаще всего находится в сростании с минералами Ag – акантитом, сульфосолями Ag (полибазит-пирсеит, пираргирит, Se-пирсеит, стефанит, прустит и их изоморфные смеси), селенидами Ag (науманнит, агвиларит), реже – с самородным серебром. По отношению к простым сульфидам золото является более поздним. Оно заполняет трещинки в пирите, халькопирите, захватывает включения сфалерита и галенита. При окислении пирита золото ассоциирует с гидроксидами Fe (рис. 1–3).

Для руд месторождения характерно мелкое и тонкодисперсное золото с высокой дисперсией основного состава: кюстелит – электрум – самородное золото, которая иногда встречается даже в пределах одного зерна, образуя тем самым структуры пятнистой неоднородности (рис. 4). Преобладает, в основном, электрум пробностью 453–700 ‰. Реже

встречается электрум пониженной пробности (260–427 ‰), кюстелит (214–248 ‰) и низкопробное самородное золото (701–741 ‰), еще реже – собственно самородное золото (779–823 ‰) (см. рис. 4, табл. 1).

При изучении золотин с разных горизонтов месторождения было установлено, что ближе к поверхности преобладает тонкодисперсное золото. Оно представлено электрумом (260–700 ‰) и кюстелитом (214–240 ‰). Из примесей здесь постоянно присутствует S (0,19–0,54 мас. %), отчетливо проявлен Te (0,11–0,21 мас. %). Других примесей не найдено (табл. 1, проба Р-5706, канава 203).

На глубине 50 м от поверхности наибольшее распространение имеет электрум пробностью 374–695 ‰, появляется низкопробное самородное золото (705–741 ‰). Примесь Te встречается здесь значительно реже, а его содержание в золоте понижается до 0,11–0,15 мас. %. Также присутствует S (0,14–0,39 мас. %). Из других примесей обнаружена Cu (0,12 мас. %), появляются Pb (0,12–0,29 мас. %) и Zn (0,16 мас. %) (табл. 1, проба КК-1, штольня № 2, восстающий 1).

На глубине 150 м от поверхности пробность золота заметно возрастает. Здесь преобладает уже более высокопробный электрум (544–695 ‰) и низкопробное самородное золото (701–720 ‰). Появляется собственно самородное золото пробностью 779–782 ‰. Заметно увеличивается количество и содержание элементов-примесей (мас. %): Bi (0,50–1,46), Se (0,67–0,75), Fe (0,10–0,54), Pb (0,10–0,41), S (0,10–0,29), Cu (0,06–0,31), Zn (0,20–0,25), As (0,06–0,22). Примесь Te, так характерная для золотин приповерхностных зон, здесь отсутствует (табл. 1, проба Р-5707, штольня № 4, рассечка 24; проба Р-4581, штольня № 4, рассечка 2).

Таким образом, для руд эпитермального Au-Ag месторождения Кварцевая Сопка характерно, в основном, тонкодисперсное и мелкое золото. Оно обладает высокой изменчивостью основного состава – от кюстелита до самородного золота с преобладанием электрума. Достаточно часто в пределах отдельных зерен встречаются отличные по химическому составу участки, образуя тем самым зональные структуры пятнистой неоднородности. Отмечена тенденция увеличения пробности золота и количества элементов-примесей в нем с глубиной. Ближе к поверхности, на верхних горизонтах, преобладают электрум и кюстелит, из примесей отмечен Te. На нижних широко проявлены высокопробный электрум и собственно самородное золото. Увеличивается количество примесей, появляются Bi, Se, Fe, Pb, Cu, Zn, As. Примесь Te, так характерная для золотин приповерхностных зон, отсутствует. На всех изученных горизонтах месторождения в виде примеси в золотилах отмечена S.

Особенности состава золотин хорошо согласуются с позицией Au, Ag и сопутствующих элементов-индикаторов оруденения в общем ряду минералогеохимической зональности и тесно связаны с условиями формирования Au-Ag руд, относящихся к убогосульфидной эпитермальной формации [13–15]. В теоретическом отношении выявленные особенности отчетливо указывают на принадлежность золота к определенной геохимической обстановке и генетическому типу оруденения, могут служить одним из показателей изменения физико-химических условий среды рудообразования. В практическом отношении выявленные закономерности могут быть использованы в процессе поисковых работ для установления рудно-формационной принадлежности месторождений, а также служить дополнительным критерием при оценке уровня эрозионного среза рудных зон.

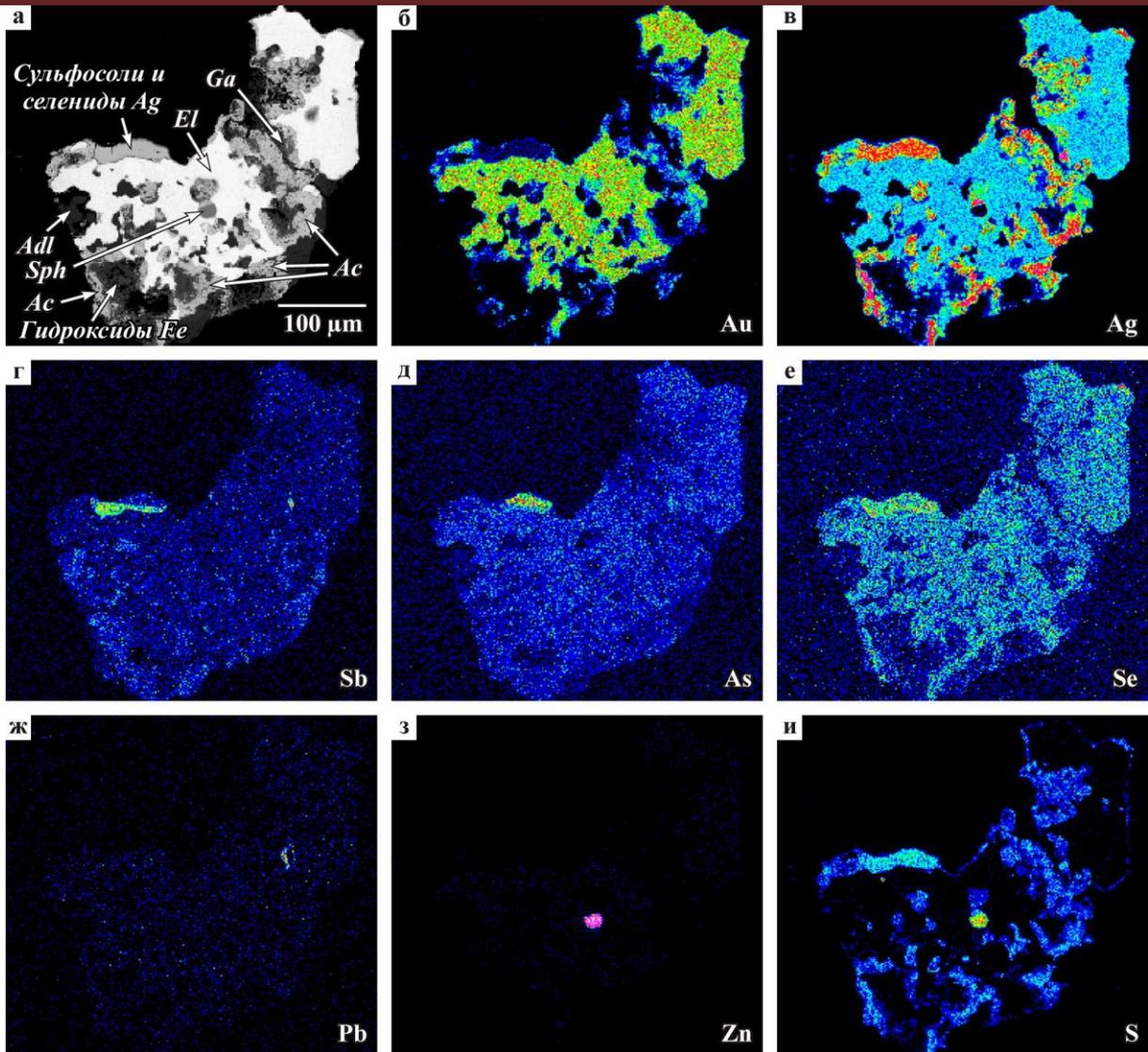


Рис. 2. Зерно электрума (El) в сростании с акантитом (Ac), сульфосолями и селенидами Ag, сфалеритом (Sph), галенитом (Ga), адуляром (Adl) и гидроксидами Fe. Изображения даны: а – в обратно-рассеянных электронах; б(Au), в(Ag), г(Sb), д(As), е(Se), ж(Pb), з(Zn), и(S) – в рентгеновских лучах.

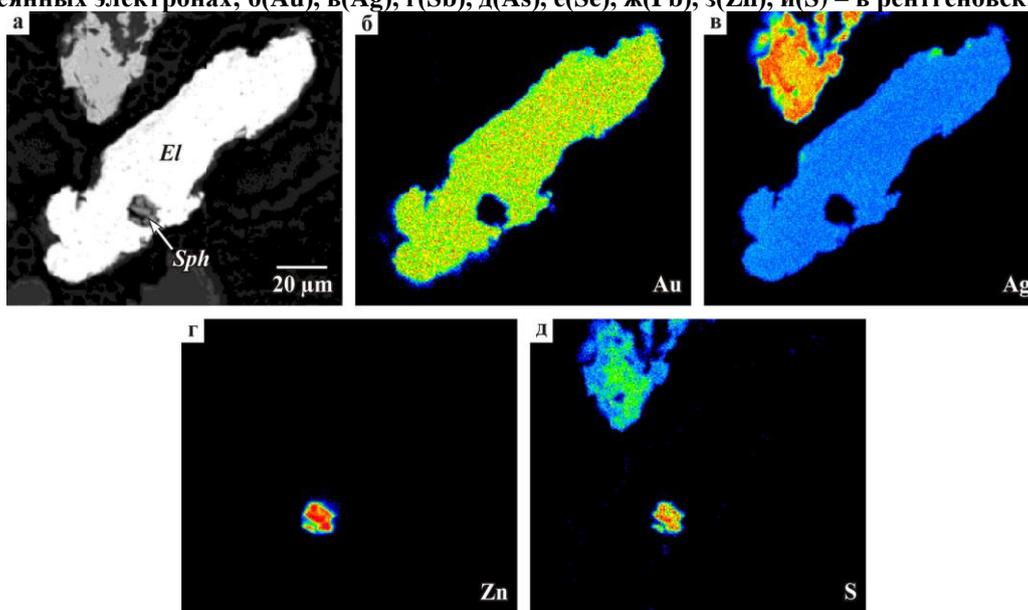


Рис. 3. Включение сфалерита (Sph) в зерне электрума (El). Изображения даны: а – в обратно-рассеянных электронах; б(Au), в(Ag), г(Zn), д(S) – в рентгеновских лучах.

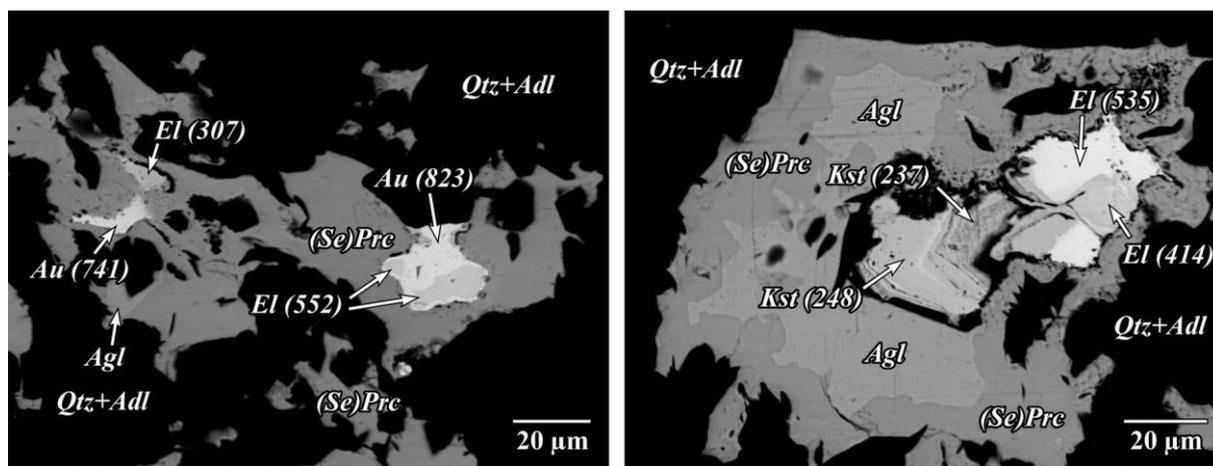


Рис. 4. Самородное золото (*Au*), электрум (*El*) и кюстелит (*Kst*) (в скобках дана пробыность, %) в сростании с Се-пирсентом (*(Se)Prc*) и агвиларитом (*Agl*) в кварц-адуляровой массе (*Qtz+Adl*). Изображения даны в обратно-рассеянных электронах.

Таблица 1

Состав самородного золота эпитермального Au-Ag месторождения Кварцевая Сопка (мас. %)

n		Au	Ag	As	Te	Se	Cu	Pb	Zn	Bi	Fe	S	Сумма
Проба Р-5706. Канавка 203 (поверхность)													
1	Зерно 1	23,96	75,43	<0,05	0,21	<0,20	<0,05	<0,08	<0,06	<0,50	<0,05	0,21	99,81
2		21,35	78,93	<	0,11	<	<	<	<	<	<	0,23	100,62
3		25,96	73,42	<	0,16	<	<	<	<	<	<	0,29	99,83
4	Зерно 2	37,35	62,90	<	<0,09	<	<	<	<	<	<	0,19	100,44
5		30,22	70,29	<	<	<	<	<	<	<	<	0,23	100,74
6		37,06	62,90	<	<	<	<	<	<	<	<	0,19	100,15
7	Зерно 3	67,76	30,86	<	<	<	<	<	<	<	<	0,19	98,81
8		69,96	28,40	<	<	<	<	<	<	<	<	<0,08	98,36
9		70,02	29,08	<	0,15	<	<	<	<	<	<	<	99,25
10	Зерно 4	67,46	31,55	<	<0,09	<	<	<	<	<	<	0,34	99,48
11		68,47	31,30	<	0,17	<	<	<	<	<	<	0,54	100,48
12		66,84	32,55	<	<0,09	<	<	<	<	<	<	0,50	99,89
13	Зерно 5	65,88	33,41	<	<	<	<	<	<	<	<	0,19	99,48
14		64,39	34,40	<	<	<	<	<	<	<	<	0,24	99,03
15		61,24	37,72	<	<	<	<	<	<	<	<	0,43	99,39
Проба КК-1. Штольня № 2, восстающий 1 (глубина от поверхности 50 м)													
16	Зерно 1	45,30	53,79	<0,05	0,11	<0,20	<0,05	<0,08	<0,06	<0,50	<0,05	0,23	99,44
17		42,69	57,33	<	<0,09	<	<	<	<	<	<	<0,08	100,02
18		37,35	62,90	<	<	<	<	<	<	<	<	0,19	100,44
19	Зерно 2	67,07	31,71	<	<	<	<	<	<	<	<	0,39	99,17
20		68,97	29,25	<	<	<	<	<	<	<	<	0,14	98,36
21		69,45	30,65	<	<	<	<	0,29	<	<	<	<0,08	100,39
22	Зерно 3	70,79	28,53	<	0,15	<	<	0,19	<	<	<	0,14	99,80
23		70,54	28,13	<	<0,09	<	<	0,15	0,16	<	<	<0,08	98,98
24	Зерно 4	74,08	26,17	<	<	<	<	0,12	<0,06	<	<	<	100,37
25		73,96	24,70	<	<	<	0,12	<0,08	<	<	<	<	98,78
Проба Р-5707. Штольня № 4, рассечка 24 (глубина от поверхности 150 м)													
26	Зерно 1	70,66	28,45	<0,05	<0,09	<0,20	<0,05	<0,08	<0,06	<0,50	0,10	0,10	99,31
27		70,72	27,99	<	<	<	<	<	<	<	0,12	0,12	98,95
28		70,91	27,69	<	<	<	<	<	<	<	<0,05	0,16	98,76
29	Зерно 2	70,16	28,85	<	<	0,67	<	<	<	<	<	0,19	99,20
30		70,19	28,25	<	<	<0,20	<	0,10	<	<	0,10	0,17	98,81
31		71,97	27,35	<	<	<	<	0,18	<	<	<0,05	<0,08	99,50
32	Зерно 3	63,83	34,91	<	<	<	0,28	<0,08	0,25	<	<	0,27	99,54
33		62,11	36,11	<	<	<	0,31	<	<0,06	<	0,54	<0,08	99,07

n		Au	Ag	As	Te	Se	Cu	Pb	Zn	Bi	Fe	S	Сумма
34		63,76	33,85	<	<	<	<0,05	0,41	<	1,19	<0,05	0,17	99,38
35		64,28	34,62	<	<	0,75	<	<0,08	<	<0,50	<	<0,08	99,65
36	Зерно 4	78,20	20,99	<	<	<0,20	<	<	<	<	<	0,31	99,50
37		77,90	20,82	<	<	<	<	<	<	<	<	<0,08	98,72
Проба Р-4581. Штольня № 4, рассечка 2 (глубина от поверхности 150 м)													
38	Зерно 1	57,44	43,40	<0,05	<0,09	<0,20	<0,05	<0,08	<0,06	<0,50	<0,05	<0,08	100,84
39		54,40	45,02	<	<	<	<	<	<	0,62	<	0,10	100,14
40		54,76	43,60	<	<	<	0,12	<	0,20	<0,50	0,24	0,29	99,21
41	Зерно 2	69,53	28,57	<	<	<	<0,05	<	<0,06	1,44	<0,05	0,18	99,72
42		70,19	28,24	0,12	<	<	0,12	<	<	1,01	0,14	0,21	100,03
43	Зерно 3	70,07	28,50	<0,05	<	<	0,22	<	<	1,12	<0,05	0,22	100,13
44		71,49	26,33	0,22	<	<	0,08	<	<	1,46	0,19	0,28	100,05
45	Зерно 4	71,92	26,21	<0,05	<	<	0,06	<	<	1,31	0,30	<0,08	99,80
46		70,22	29,23	0,06	<	<	0,06	<	<	0,50	<0,05	<	100,07

Примечание. Элементы Hg, Sb, W, Mo – ниже предела обнаружения; n – точки замеров в зернах; знак «<» – ниже предела обнаружения. Замеры проводились с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd., Япония); измерения интенсивностей выполнены с помощью волновых и энергодисперсионного спектрометров; расчеты концентраций проведены с помощью программного обеспечения прибора.

Библиографический список

1. Умитбаев Р.Б. Рудоконтролирующие структуры и неотектоника Эвенского золотоносного района / Р.Б. Умитбаев, Л.И. Середа, М.В. Болдырев, С.Б. Бабайцев, Л.Ф. Базиева // Структурный анализ дислокаций. – Хабаровск, 1974. – С. 292–297.
2. Умитбаев Р.Б. Глубинное строение, магматизм и металлогения Верхне-Туромчинской вулканотектонической структуры (Северо-Восток СССР) / Р.Б. Умитбаев, Р.А. Еремин, В.И. Найбородин, О.В. Бабайцев, Ю.Я. Вашилов, П.И. Середа // Глубинное строение, магматизм и металлогения Тихоокеанских вулканических поясов. – Владивосток, 1976. – С. 97–299.
3. Умитбаев Р.Б. Структурно-металлогеническое районирование и главные типы рудоконтролирующих структур Охотско-Чукотского вулканогенного пояса / Р.Б. Умитбаев // Геолого-геохимические особенности месторождений полезных ископаемых на Северо-Востоке СССР. – Магадан, 1976. – С. 86–110.
4. Белый В.Ф. Структурно-формационная карта Охотско-Чукотского вулканогенного пояса / В.Ф. Белый. – Магадан : СВКНИИ ДВНЦ АН СССР, 1981. – 56 с.
5. Петровская Н.В. Формации золоторудных месторождений / Н.В. Петровская, Ю.Г. Сафонов, С.Д. Шер // В кн.: Рудные формации эндогенных месторождений. – М. : Наука, 1976. – Т. 2. – С. 3–110.
6. Layer P.W. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages from ore deposits in the Okhotsk-Chukotka volcanic belt, Northeast Russia / P.W. Layer, V.V. Ivanov, T.K. Bundzen // Internat. Conf. on Arctic Margins (Magadan, Russia, Sept. 6-10, 1994): Abstracts. – Magadan : NESR RAS, 1994. – P. 64–65.
7. Лейер П.У. Эпитермальные золото-серебряные месторождения Северо-Востока России: первые $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ определения возраста руд / П.У. Лейер, В.В. Иванов, В.В. Раткин, Т.К. Бундцен // ДАН. – 1997. – Т. 356. – № 5. – С. 665–668.
8. Костырко Н.А. Строение и вещественный состав рудных зон Эвенского рудного поля / Н.А. Костырко, Л.Н. Пляшкевич, М.В. Болдырев // Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР. Вып. 21. – Магадан : Магадан кн. изд., 1974. – С. 87–94.
9. Костырко Н.А. К минералогии одного из близповерхностных золото-серебряных месторождений Северо-Востока России / Н.А. Костырко, И.М. Романенко // Минералогия и геохимия рудных месторождений Северо-Востока России. – Магадан, 1978. – С. 55–68.
10. Стружков С.Ф. Открытие месторождений золота Тихоокеанского рудного пояса (1959-2008 годы) / С.Ф. Стружков, В.В. Аристов, В.А. Данильченко, М.В. Наталенко, А.В. Обушков. – М. : Научный мир, 2008. – 256 с.
11. Гундобин Г.М. Минералого-геохимическая зональность золото-серебряных месторождений и критерии их оценки (Северное Приохотье) / Г.М. Гундобин, Р.Г. Кравцова // Геология рудных месторождений. – 1984. – Т. 26. – № 5. – С. 49–55.
12. Кравцова Р.Г. Формы нахождения Au, Ag, Hg и особенности их распределения в рудах и ореолах золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР / Р.Г. Кравцова, Л.Д. Андрулайтис // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 307. – № 2. – С. 438–441.
13. Кравцова Р.Г. Минералого-геохимическая зональность и особенности формирования золото-серебряных месторождений (Северо-Восток России) / Р.Г. Кравцова // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39. –

№ 6. – С. 763–777.

14. Кравцова Р.Г. Условия формирования золото-серебряных месторождений Северного Приохотья, Россия / Р.Г. Кравцова, А.А. Боровиков, А.С. Борисенко, В.Ю. Прокофьев // Геология рудных месторождений. – 2003. – Т. 45. – № 5. – С. 452–473.

15. Кравцова Р.Г. Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья / Р.Г. Кравцова. – Новосибирск : Изд-во «Гео», 2010. – 292 с.

16. Петровская Н.В. Новые данные о составе фаз в неоднородных выделениях самородного золота / Н.В. Петровская, М.И. Новгородова, К.Е. Фролова, А.И. Горшков // Известия АН СССР. Серия геологических наук, 1976. – № 3. – С. 67–73.

17. Boyle R.W. The geochemistry of gold and its deposits (together with a chapter on geochemical prospecting for the element) / R.W. Boyle // Bull. Geol. Surv. Canada. – 1979. – No 280. – 584 p.

18. Петровская Н.В. Золотые самородки / Н.В. Петровская. – М. : Наука, 1993. – 190 с.

19. Павлова Л.А. Определение форм нахождения серебра в литохимических потоках рассеяния методом РСМА (Дукатское золото-серебряное месторождение) / Л.А. Павлова, Р.Г. Кравцова // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т. 1. – № 2. – С. 132–141.

20. Павлова Л.А. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ и его применение / Л.А. Павлова. – Saarbrücken, Deutschland : LAP Lambert Academic Publishing, 2014. – 304 с.



УДК 550.4:552.4

Ю. В. Носкова¹, С. А. Сасим², Д. А. Бельков³, Ю. С. Андреева⁴

ЛИТОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ МЕТАОСАДОЧНЫХ ПОРОД ЯНКАНСКОГО ТЕРРЕЙНА МОНГОЛО-ОХОТСКОГО ОРОГЕННОГО ПОЯСА*

Аннотация. В статье рассмотрены петрографические и литогеохимические характеристики метасадочных пород тунгалинской ($S^{?}tg$), дугдинской ($D_{1}dg$) и туксинской ($D_{1-2}ts$) свит. Породы свит образуют аккреционный комплекс Янканского террейна, расположенного в восточной части Монголо-Охотского орогенного пояса. Показано, что наиболее вероятной геодинамической обстановкой формирования осадочного материала изученных пород являлась активная континентальная окраина с участием пелагических осадков.

Ключевые слова: Монголо-Охотский орогенный пояс, Янканский террейн, аккреционная призма, метасадочные породы, литохимия, геохимия осадочных пород, геодинамические реконструкции.

Об авторах:

¹ Младший научный сотрудник, ИГХ СО РАН, Иркутск, j.noskova@igc.irk.ru.

² Кандидат геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой полезных ископаемых, ФГБОУ ВО «ИГУ», научный сотрудник, ИГХ СО РАН, Иркутск, sasimserg@mail.ru.

³ Инженер-исследователь, ИГХ СО РАН, Иркутск, denis.belkov.geo-fak@yandex.ru.

⁴ Инженер-исследователь, ИГХ СО РАН, преподаватель, ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск, afanasevaus@mail.ru.

Yu. V. Noskova, S. A. Sasim, D. A. Belkov, Yu. S. Andreeva

LITHOGEOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND GEODYNAMICS OF YANKAN TERRAIN METASEDIMENTARY ROCKS OF MONGOLO-OKHOTSK OROGENIC BELT

* Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту XI.129.1 (0350-2016-0028) и при финансовой поддержке грантов РФФИ 18-05-00840 и 18-35-00425 мол. а. Определения концентрации микрокомпонентов выполнялись методом ISP-MS на масс-спектрометре Agilent 7700x в Центре коллективного пользования «Байкальский Центр Нанотехнологий».

Abstract. Petrographic and litho-geochemical characteristics of metasedimentary rocks of the tungalinskaya (*S?tg*), dugdinskaya (*D₁dg*) and tuxinskaya (*D₁₋₂ts*) suites are considered in the article. This metasedimentary rocks form the accretion complex of the Yankan terraine, located in the eastern part of the Mongolo-Okhotsk orogenic belt. It is shown that the most probable geodynamic setting, in which formed this rocks was an active continental margin with the participation of pelagic sediments.

Keywords: Mongolia-Okhotsk orogenic belt, Yankan terrain, accretion prism, metasedimentary rocks, litho-chemistry, sedimentary rocks geochemistry, geodynamic reconstructions.

Введение

Согласно существующим представлениям [1, 2], Монголо-Охотский орогенный пояс (МОП) на всем протяжении от Северной Монголии до Тихого океана маркируется террейнами аккреционных клиньев, что свидетельствует о масштабных процессах субдукции, имевших место по периферии Монголо-Охотского палеоокеана. В составе Янканского террейна объединены образования тунгалинской (*S?tg*), дугдинской (*D₁dg*), туксинской (*D₁₋₂ts*), тангоменской (*D₂tn*) вулканогенно-осадочных толщ, метаморфизованные в зеленосланцевой фации. Согласно [3] данные отложения по результатам Sm-Nd изотопно-геохимических исследований и U-Pb датированию детритовых цирконов относятся к аккреционным комплексам, образовавшимся на юго-востоке Центрально-Азиатского кратона.

В работе приводится комплексное исследование литохимических и геохимических особенностей, направленное на установление предполагаемых обстановок формирования и протолита пород Янканского аккреционного комплекса.

1. Особенности геологического строения опорных участков опробования

Фрагменты разрезов толщ изучались и опробовались в стратотипических участках с целью анализа геологического строения и взаимоотношения отложений, включая отбор проб для проведения аналитических исследований. Осуществлялся региональный отбор, а также послойное опробование локальных разрезов.

Особенности геологического строения аккреционного комплекса Янканского террейна в районе бассейна нижнего течения р. Тукси показаны на геологической схеме (рис. 1).

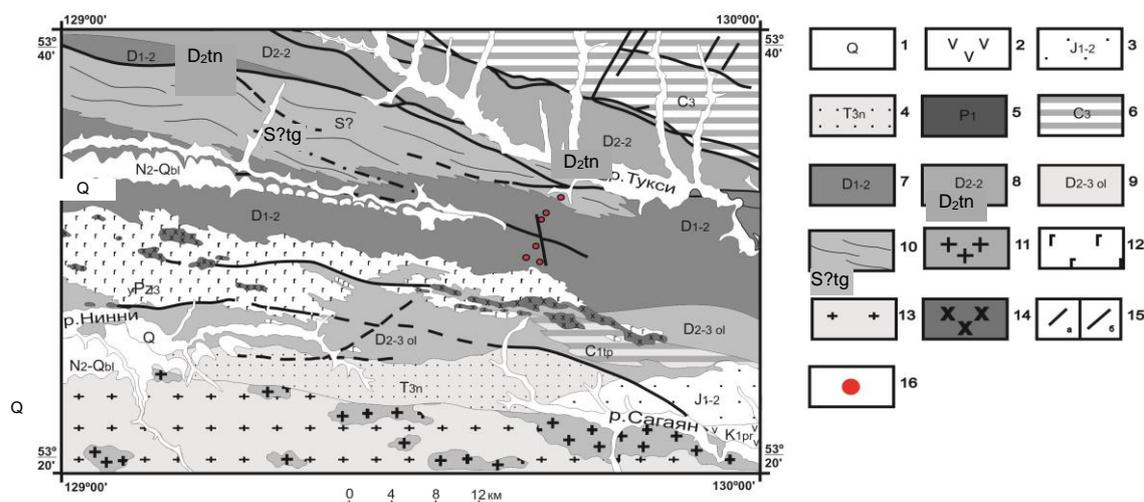


Рис. 1. Схема геологического строения района нижнего течения р. Тукси [4, с изменениями по 5]: 1 – четвертичные отложения; 2 – нижнемеловые вулканиты среднего и кислого состава с прослоями туфопесчаников; 3 – среднеюрская толща песчаников с прослоями конгломератов и гравелитов; 4 – верх-

нетриасовые песчаники; 5 – нижнепермские филлиты и зеленые сланцы; 6 – каменноугольные песчаники, микрокварциты джескогонской свиты; 7 – ниже-среднедевонские кварц-эпидот-хлоритовые сланцы и микрокварциты дугдинской и туксинской свит; 8 – среднедевонские филлиты с пластами полимиктовых песчаников тангоменской свиты; 9 – средне-верхнедевонские песчаники ольдойской свиты; 10 – силурийские серицит-кварцевые и зеленые сланцы с пластами микрокварцитов и метаморфизованных песчаников тунгалинской свиты; 11 – раннемеловые граниты; 12 – позднепалеозойские рассланцованные диориты, габбро-диориты, габбро; 13 – раннепалеозойские биотитовые граниты; 14 – позднепалеозойские рассланцованные граниты; 15 – разломы: а – достоверные, б – предполагаемые; 16 – точки опробования

Был изучен разрез тунгалинской (S?tg), дугдинской (D₁dg) и туксинской толщ (D₁₋₂ts) вверх по ручью Нижний Джелон. Тунгалинская свита представлена кварцевыми сланцами, эпидот-хлорит-альбитовыми, альбит-эпидот-актинолитовыми сланцами, кварцитами, песчаниками мощностью до 1100 м. Установлено [4], что она залегает в основании непрерывного разреза, верхняя часть которого охарактеризована фауной нижнего-среднего девона и условно ее возраст отнесен к силуру. Дугдинская свита согласно залегает на отложениях тунгалинской свиты и условно отделяется от нее по относительно резкой смене вулканогенно-осадочных отложений породами терригенного состава. Она сформирована филлитами, метапесчаниками, зелеными сланцами, кварцитами с максимальной мощностью до 2000 м. Отложения туксинской свиты согласно залегают на образованиях дугдинской свиты и представлены филлитами, кварцитами, метапесчаниками, мраморизованными известняками общей мощностью до 1700 м. Учитывая непрерывный характер осадочных толщ и их согласное залегание между собой, далее по тексту они будут объединены под названием ранне-среднедевонской метаосадочной толщи Янканского террейна.

Метапесчаники и метаалевролиты характеризуются лепидогранобластовой, местами мозаичной структурой, сланцеватой текстурой. Преобладающими минералами являются кварц, хлорит, мусковит в сростании с хлоритом, стильпномелан, плагиоклаз, нередко представляющий собой реликтовые зерна, подвергшиеся метаморфизму и частично замещенные слюдой. Аксессуарные минералы представлены серицитом, мусковитом, гранатом, титанитом (менее 1%), также наблюдаются скрытокристаллические, землистые включения апатита и зерен обломочного циркона. Встречается редкий вторичный минерал – ярозит, а также тонкий углистый пигмент (углистое вещество, графитоид). Метапесчаники и метаалевролиты, учитывая наложенный процесс метаморфизма зеленосланцевой фации и соответствующую минеральную ассоциацию, могут классифицироваться как хлорит-клиноцоизит-мусковитовые, кварц-хлорит-серицитовые, сидерофиллит-серицит-кварцевые стильпномелан-серицит-кварцевые сланцы. Микрокварциты характеризуются также лепидогранобластовой и мозаичными структурами и сланцеватой текстурой. В составе преобладают кварц, альбит, в меньшем объеме – хлорит, мусковит, эпидот, апатит, гранат, в отдельных пробах – циркон.

2. Классификация и петрохимические характеристики пород

Для установления первичной природы ранне-среднедевонских метаосадочных пород Янканского террейна была использована петрохимическая классификация А. Н. Неелова [6] (рис. 3).

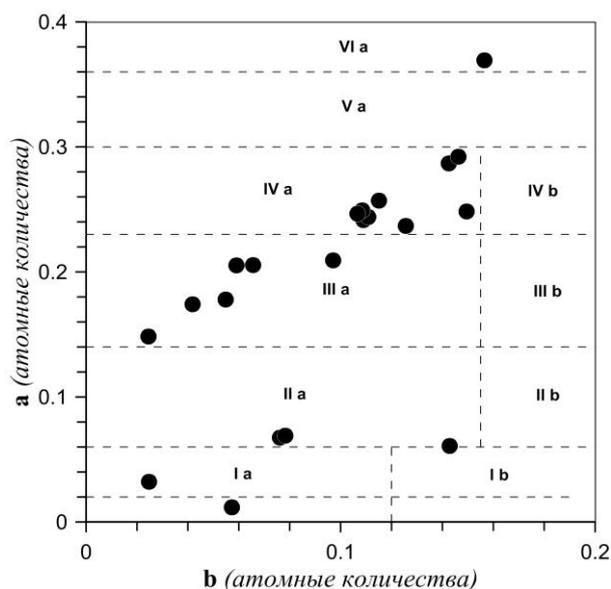


Рис. 3. Диаграмма a-b ($Al/Si - Fe+Mn+Mg+Ca$; атомные количества) по [6, с изменениями по 7] для ранне-среднедевонских метатерригенных пород вулканогенно-осадочных толщ Янканского террейна. Поля составов пород: I – мономиктовые псаммитолиты и ультрасилициты: Ia – слабокарбонатистые (слабожелезистые); Ib – карбонатистые (железистые); II – олигомиктовые псаммитолиты и силициты: IIa – слабокарбонатистые (слабожелезистые); IIb – карбонатистые (железистые); III – песчаники: IIIa – полимиктовые песчаники, IIIb – граувакковые, карбонатистые и железистые полимиктовые песчаники, туффиты среднего и основного состава; IV – алевролиты: IVa – полимиктовые алевролиты; IVb – граувакковые алевролиты, пелит-алевролитовые аргиллиты, туффиты основного состава, глиноземистые граувакки, карбонатистые и железистые алевролиты; V – аргиллиты: Va – алевропелитовые аргиллиты; VIa – пелитовые аргиллиты

Алюмокремниевый модуль *a*, используемый в данной классификации, отражает (в первом приближении) глинистость обломочных пород, что дает возможность выделять на диаграмме поля песчаников, алевролитов и пелитов, границы которых в основном совпадают с литологическими. Исследуемые породы характеризуются вариацией алюмокремниевого модуля *a* в пределах $0,03 \div 0,37$, при преимущественном распределении пород в диапазоне $0,17 \div 0,29$. Параметр *b* в метаосадочных породах варьирует в узких пределах $0,02 \div 0,16$, определяя относительно низкую меланократовость пород. В соответствии с данной классификацией первичными осадочными породами были полимиктовые песчаники и полимиктовые алевролиты, мономиктовые и полимиктовые псаммитолиты и ультрасилициты, пелитовые аргиллиты.

На диаграмме Дж. Ф. Петтиджона [8], отражающей минеральный состав источников сноса (рис. 4), часть песчаников, алевролитов и единичный состав аргиллита Янканского террейна локализованы в поле граувакк, что подразумевает наличие глинистого матрикса в их исходном протолите и может свидетельствовать о поступлении в бассейн осадконакопления материала размыва вулканитов основного – среднего состава, а единичные составы пород находятся в пограничной области между полями граувакк и лититов.

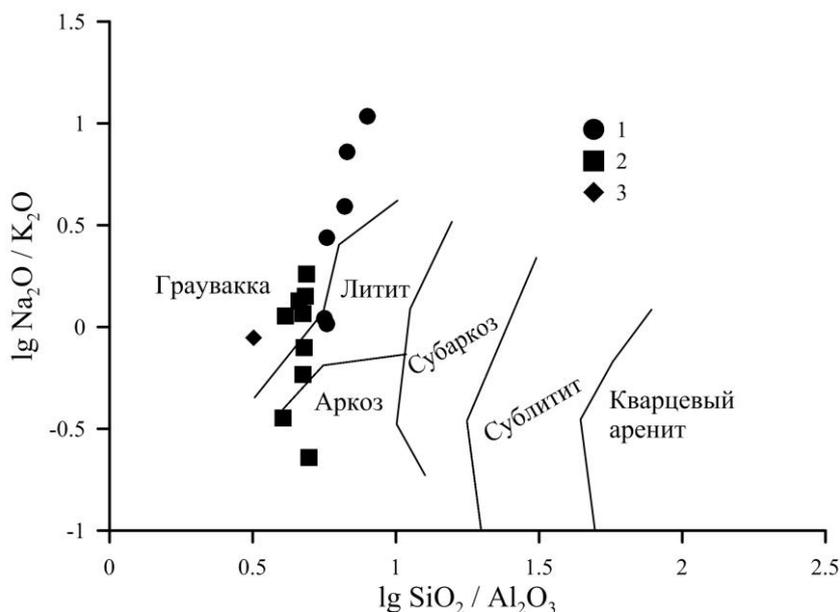


Рис. 4. Классификационная Диаграмма Дж. Ф. Петтидждона [8] для ранне-среднедевонских метаосадочных пород Янканского террейна. Выделенные протолиты исследуемых пород по [6]: 1 – полимиктовые песчаники; 2 – алевролиты; 3 – аргиллиты. На диаграмму не нанесены составы пород из группы силицитов

Характер распределения петрогенных компонентов проиллюстрирован на рис. 5. На вариационных диаграммах прослеживается обратная корреляционная зависимость большинства петрогенных компонентов относительно кремнекислотности. В поведении Na_2O и MnO с ростом кремнекислотности пород четкой зависимости не наблюдается. На всех вариационных диаграммах четко прослеживаются различные области локализации выделенных протолитов по группам. В целом выделенные протолиты для средне-верхнедевонских метаосадочных пород Янканского террейна характеризуются следующими вариациями петрогенных оксидов: полимиктовые песчаники – SiO_2 72.2÷81.7, TiO_2 0.1÷0.5, Al_2O_3 10.3÷13.1, FeO 0.9÷3.2, MnO 0.04÷0.2, MgO 0.2÷1.4, CaO 0.3÷1.2, Na_2O 3.1÷5.3; K_2O 0.5÷3.1, P_2O_5 0.05÷0.1; в алевролитах – SiO_2 65.0÷70.3, TiO_2 0.4÷0.7, Al_2O_3 14.1÷16.1, FeO 3.3÷4.7, MnO 0.1÷0.7, MgO 1.3÷2.5, CaO 0.9÷1.9, Na_2O 0.9÷4.2; K_2O 2.3÷4.1, P_2O_5 0.1÷0.2; в силицитах – SiO_2 82.2÷94.3, TiO_2 0.1÷0.2, Al_2O_3 0.9÷4.9, FeO 0.8÷3.1, MnO 0.1÷0.9, MgO 0.2÷1.1, CaO 0.1÷3.9, Na_2O 0.1÷0.7; K_2O 0.1÷0.9, P_2O_5 0.03÷0.2.

Значения алюмокремниевого модуля ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) в метаосадочных породах Янканского террейна варьируют в пределах 0,01–0,27, что характерно для песчаных и глинистых пород [9]. Значения гидролизатного модуля ($(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{FeO}_{\text{общ}})/\text{SiO}_2$) в метаосадочных породах Янканского террейна составляют <0,1 до 0,43. В целом, метаосадочные породы Янканского террейна в координатах «гидролизатный модуль – кремнекислотность», «алюмокремниевый модуль – кремнекислотность» располагаются вытянутыми трендами с обратной корреляцией и отражают все интервалы значений, соответствующие (по возрастанию) силицитам, глинисто-кремнистым сланцам, полимиктовым кварцевым песчаникам и алевролитам, глинистым породам.

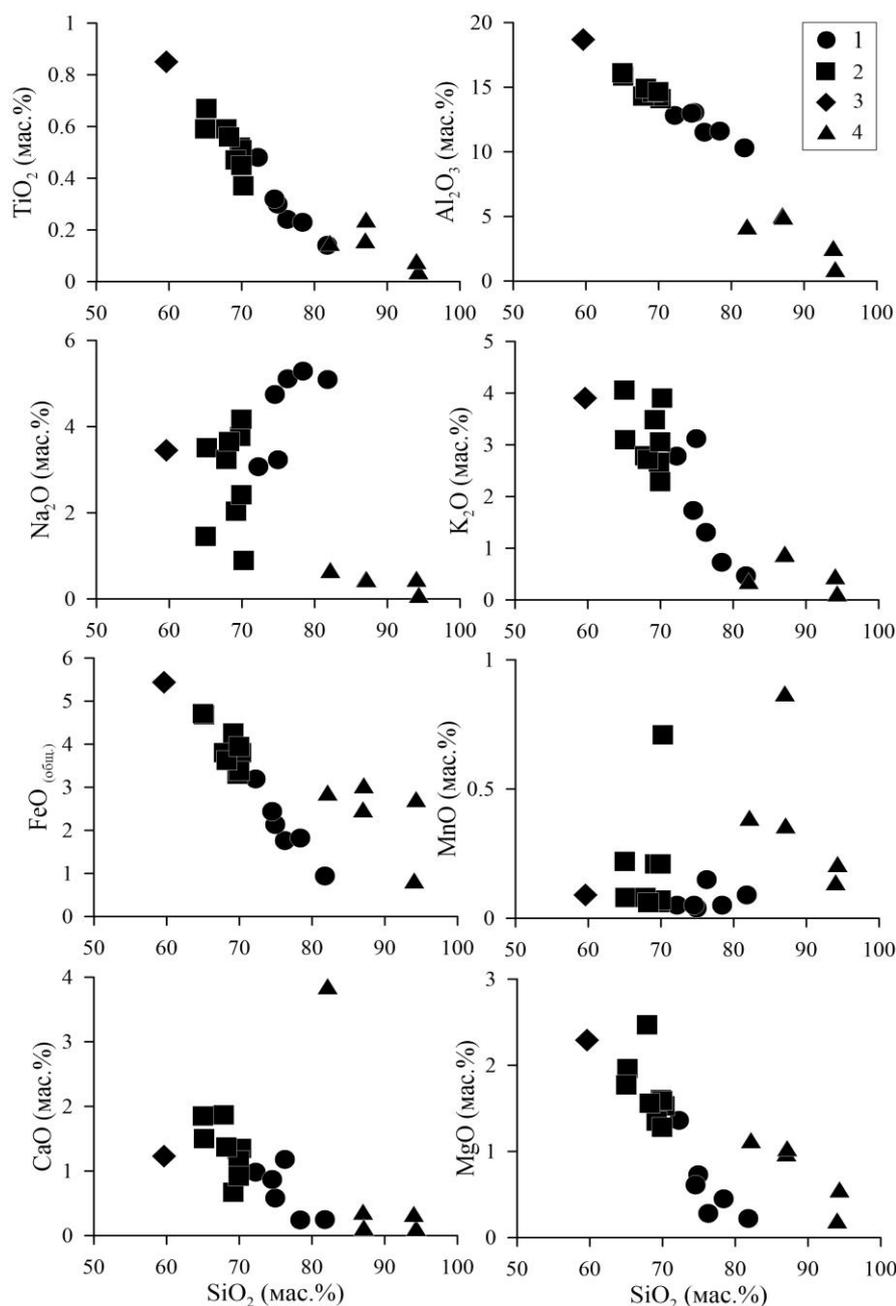


Рис. 5. Вариационные диаграммы для ранне-среднедевонских метаосадочных пород Янканского террейна. Выделенные протолиты исследуемых пород по [6]: 1 – полимиктовые песчаники; 2 – алевролиты; 3 – аргиллиты, 4 - силициты

3. Геохимические характеристики пород

Поведение редкоземельных элементов (РЗЭ) в метаосадочных породах Янканского террейна изображено на рис. 6. Метаосадочные породы, выделенные протолиты которых представлены песчаниками, обогащены РЗЭ по отношению к алевролитам и их тренды имеют большие вариации легких редкоземельных элементов. Алевролиты, в свою очередь, по содержанию лантаноидов близки к среднему составу верхней континентальной коры. По характеру распределения их спектров алевролиты наиболее близки к средним составам осадков активных и пассивных континентальных окраин [11]. Силицитолиты характеризуются более низкими уровнями накопления РЗЭ, особенно в легкой части спектра, что может указывать на другой источник осадочного материала, например, пелагические осадки.

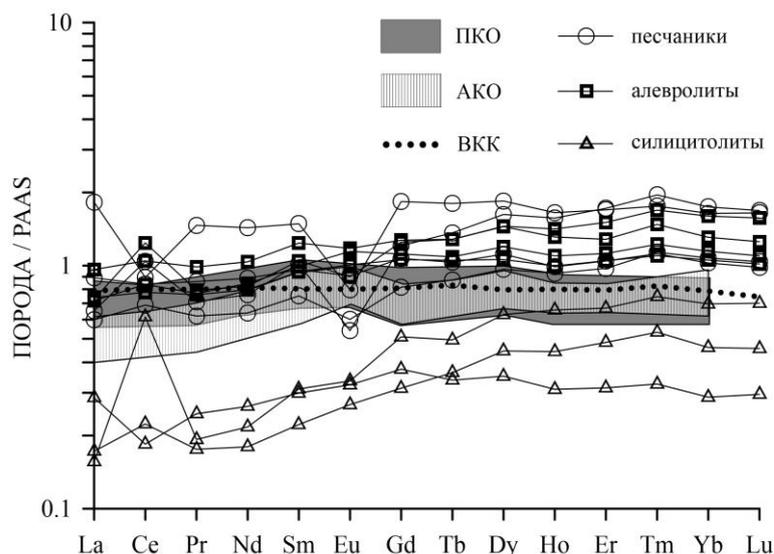


Рис. 6. Спектры распределения РЗЭ в ранне-среднедевонских метаосадочных породах Янканского террейна, нормированных к среднему составу постархейского сланца Австралии (РААС). Состав верхней континентальной коры (ВКК) приведен по [10], составы осадков активных континентальных окраин (АКО) и пассивных континентальных окраин (ПКО) по [11]

На рис. 7 изображены дискриминационная диаграмма М. Р. Бхатия [12], базирующаяся на распределении в породах Th, La и Sc и диаграмма Т. Планка, К.Х. Лангмура [13], использующая индикаторные геохимические параметры Ti/Zr и La/Sc. Из диаграмм видно, что большая часть исследуемых пород расположена в области В, соответствующей зрелой островной дуге с континентальным основанием. Отдельная проба локализуется вне выделенных М.Р. Бхатия полей, а на диаграмме Ti/Zr-La/Sc она располагается на границе активной и пассивной континентальной окраины, тяготея к полю активной континентальной окраины.

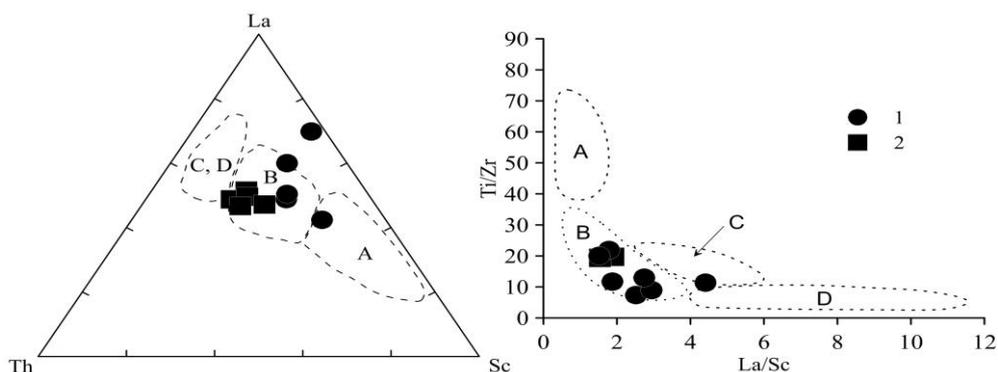


Рис. 7. Дискриминационные диаграммы Th-La-Sc по [12] и Ti/Zr-La/Sc по [13] для классификации тектонических обстановок ранне-среднедевонских метаосадочных пород Янканского террейна. Поля на диаграммах: А – океанические островные дуги; В – континентальные островные дуги; С – активная континентальная окраина; D – пассивная континентальная окраина. Условные обозначения протолитов: 1 – полимиктовые песчаники, 2 – алевролиты

Выводы

В результате проведенных исследований были выявлены вещественные характеристики, которые позволяют сделать вывод, что наиболее вероятной геодинамической обстановкой формирования ранне-среднедевонских метаосадочных пород Янканского террейна являлась активная континентальная окраина с участием пелагических осадков. Подобные геодинамические условия в наибольшей степени реализуются в пределах аккреционного клина, формирующегося перед зоной субдукции. Наличие в отдельных пробах зерен детритового циркона предопределяет их возможное использование в дальнейших геохронологических

исследованиях, направленных на установление конкретных региональных вещественных комплексов, давших обломочный материал.

Библиографический список

1. Парфенов Л. М. Проблемы тектоники Монголо-Охотского орогенного пояса / Л. М. Парфенов, Л. И. Попеко, О. Томуртоого и др. // Тихоокеанская геология. – 1999. – Т. 18. – № 5. – С. 24–43.
2. Парфенов Л. М. Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии / Л. М. Парфенов, Н. А. Берзин, А. И. Ханчук и др. // Тихоокеанская геология. – 2003. – Т. 22. – № 6. – С. 7–41.
3. Сорокин А. А. Источники детритовых цирконов из терригенных отложений Янканского террейна Монголо-Охотского складчатого пояса / А. А. Сорокин, А. А. Колесников, А. Б. Котов и др. // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 462. – № 5. – С. 590.
4. Геологическая карта СССР: N-52-XXII. Масштаб 1: 200 000, серия Амуро-Зейская. Объяснительная записка // М. Т. Турбин. – Дальневосточное геологическое управление, 1967. – 99 с.
5. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 1000 000 (третье поколение) // Серия Дальневосточная. Лист N-52 – Зея. Объяснительная записка. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2007. – 326 с.
6. Неелов А. Н. Петрохимическая классификация метаморфизованных осадочных и вулканических пород / А. Н. Неелов. – Л.: Наука, 1980. – 100 с.
7. Крук Н. Н. Природа метаморфических комплексов Горного Алтая / Н. Н. Крук // Литосфера. – 2013. – № 2. – С. 20–44.
8. Склярлов Е. В. Интерпретация геохимических данных / Е. В. Склярлов, Д. П. Гладкочуб, Т. В. Донская и др. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 288 с.
9. Юдович Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ / Я. Э. Юдович. – Л.: Наука, 1989. – 276 с.
10. Тейлор С. Р. Континентальная кора: ее состав и эволюция / С. Р. Тейлор, С. М. Мак-Леннан. – М.: Мир, 1988. – 379 с.
11. McLennan S. M. Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic associations / S. M. McLennan, S. R. Taylor, M. T. McCulloch, J. B. Maynard // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1990. – V. 54. – P. 2015–2050.
12. Bhatia M. R. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins / M. R. Bhatia, K. A. W. Crook // Contr. Mineral. Petrol. – 1986. – vol. 92. – P. 181–193.
13. Plank T. The geochemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle / T. Plank, C. H. Langmuir // Chemical Geology. – 1998. – V. 145. – № 3-4. – P. 325–394.



УДК 550.42

Нгуен Ван Луен

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕК В МЕЖДУРЕЧЬЕ РЕК ГАМ И КАУ (ВЬЕТНАМ)

Аннотация: Геохимическое состояние донных отложений водотоков в районах добычи свинцово-цинковых руд в междуречье рек Гам и Кау характеризуется как неудовлетворительное вследствие повышенных содержаний Pb, Zn, As, Al. Вероятность обнаружения аномальных концентраций Pb и Zn в донных отложениях и речных водах в междуречье рек Ло и Кау возрастает при условии, что показатель сопряженности речной сети и тектонических нарушений $P(r/f)$ более 0,6 км/км²

Ключевые слова: Рек Гам и Кау, Чодонь, Аномал геохимический, цинк-свинец

Об авторах: Кандидат геолого-минералогических наук, Вьетнамский институт геонаук и минеральных ресурсов, Ханой, luyennv@mail.ru

Nguyen Van Luyen

CHEMICAL COMPOSITION OF WATER EXTRACTS FROM THE BOTTOM DEPOSITS OF RIVERS IN THE BETWEEN GAM AND KAU RIVER (VIETNAM)

Abstract. *The analysis of a chemical composition of river waters, load sediments of the small rivers in area of displays of Zn and Pb ores in northern part of Vietnam in 2015–2016 is executed. It is offered to use as additional search criteria probability of overlapping of a river network with tectonic faults $P(r|f)$. It is shown that the probability of detection of abnormal concentration Zn and Pb sharply grows under condition of $P(r|f) > 0.6$. The physical sense of use of the specified hydrological parameters consists that: 1) the primary aura of dispersion above an ore body is as much as possible kept at the minimal drainage of territory; 2) the secondary aura of dispersion is identified most effectively at overlapping a river network and tectonic faults*

Keywords: *Lead and zinc ores, geochemical anomalies, river Gam and Cau, Cho Don.*

Введение

Выявление геохимических аномалий и анализ условий их формирования представляет собой важный этап поисков полезных ископаемых и решения различных задач в области охраны окружающей среды [5, 6, 8, 13]. Один из аспектов этого анализа заключается в изучении водно-эрозионных образований и водно-миграционных потоков с целью оценки параметров геохимических ореолов и соотношения процессов аккумуляции и выноса веществ из геосистем разного уровня [3, 9, 10, 14]. Имеется большое количество работ, посвящённых изучению условий взаимодействия речных и морских вод, химического состава донных отложений поверхностных водных объектов суши, влиянию русловых процессов на формирование природных и антропогенных геохимических аномалий. Металлогенический облик района определяется наличием значительного количества проявлений и мелких месторождений свинца, цинка, железа, марганца, по-видимому, стратиформных [7, 12].

Исходные данные и методика исследований

Исходными данными послужили материалы гидрогеохимических исследований, проведённых в Томском политехническом университете (ТПУ) в 2015–2016 гг. Методика исследования включала в себя: 1) отбор в меженный период проб донных отложений водотоков; отбор проб донных отложений проводился из верхнего слоя 0.2 м с помощью донного щупа; 2) определение химического состава водных вытяжек из донных отложений (фракция менее 0.5 мм) в аккредитованной гидрогеохимической лаборатории ТПУ; методика изложена в [1]; 3) статистический анализ полученных данных, включая исключение экстремальных значений в соответствии с [4], расчёт средних геометрических значений G и верхнего предела погрешности их определения G_{up} согласно [11]:

$$G_{up} = G \cdot \exp\left(\frac{3 \cdot \sigma_{\ln}}{\sqrt{N}}\right),$$

где σ_{\ln} – среднее квадратическое отклонение логарифмов концентрации вещества; N – объём выборки

4) Анализ полученных данных позволил выявить статистически значимые связи между условной вероятностью приуроченности речной сети к тектоническим нарушениям ($P(r|f)$).

Результаты исследования

Отбор проб донных отложений выполнялся в меженный период, когда водный сток рек формируется в основном за счёт притока подземных вод (рис. 2). Водные вытяжки из донных отложений в целом характеризуются как пресные, гидрокарбонатные кальциевые третьего типа, слабощелочные, по сравнению с речными водами содержат заметно большее количество Zn и Pb (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав водных вытяжек из донных отложений рек в междуречье рек Гам и Кау

№	Объект*	Дата отбора	рН	Σ _{mi}	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Si	Fe	Al	Cu	Zn	Cd	Pb
				мг/кг						мкг/кг			
M1604	р. Бан Тхи (3.7)	19.02.16	7.55	499.4	0.95	20.85	13.25	12.54	3.03	98	2020	8.3	1430
M1603	р. Бан Тхи (7.8)	19.02.16	7.95	679.9	0.95	1.60	11.21	6.54	2.51	340	3690	19.0	4070
M1602	р. Бан Тхи (9.0)	19.02.16	7.85	762.0	0.15	3.75	6.35	1.88	0.85	140	1520	4.9	1530
M1601	р. Бан Тхи (13.1)	19.02.16	7.75	862.9	2.50	17.50	12.03	1.60	1.30	120	270	2.1	180
M1605	р. Ченгу (8.0)	19.02.16	7.80	806.4	0.50	10.60	8.43	0.61	0.30	100	33	0.3	27
M1611	р. Дай (16.1)	20.02.16	7.40	1922.4	1.10	39.00	13.70	1.66	0.23	54	180	1.7	180
M1609	р. Дай (29.6)	20.02.16	7.60	915.1	0.40	22.00	15.56	1.54	0.78	99	53	1.0	100
M1608	р. Дай (32.8)	20.02.16	7.60	782.0	0.45	20.25	11.10	3.10	0.37	100	97	1.6	140
M1607	р. Дай (41.7)	20.02.16	7.65	751.6	0.65	23.40	9.99	2.13	0.32	99	46	1.0	59
M1610	р. Намду (11.3)	20.02.16	8.00	434.5	0.45	5.25	9.70	3.16	1.47	84	170	3.9	170
M1606	р. Фо Дай (32.9)	20.02.16	7.50	383.3	0.55	29.70	12.14	3.21	2.41	39	15	0.2	37
G _{ир}			–	883.4	0.93	31.28	13.69	3.89	2.00	126	634	3.7	572

Примечания: * в скобках приведены расстояния от истока до створа, км

Анализ полученных данных позволил выявить статистически значимые связи между условной вероятностью приуроченности речной сети к тектоническим нарушениям $P(r|f)$ и концентрациями веществ в речных водах и донных отложениях (рис. 1), причём также обнаружена связь между условной вероятностью $P(r|f)$ и эмпирической вероятностью концентраций (рис. 2). Удовлетворительная сходимость измеренных и расчётных концентраций Zn и Pb в речных водах и донных отложениях достигнута и при использовании зависимости как для случаев. В последнем случае получены более точные оценки, но использование этого способа возможно только при наличии не менее двух измерений расходов воды на исследуемой реке.

В целом на территориях водосборов изученных рек, где ведётся добыча свинцово-цинковых руд, пункты с повышенными концентрациями Zn, Pb и некоторых других элементов приурочены, с одной стороны, к участкам совмещения речной сети, часть водотоков которых приурочено к тектоническим нарушениям, контролирующим размещение свинцово-цинковых проявлений и месторождений, что объясняется усилением выноса химических элементов из рудных тел. С другой стороны, повышение концентраций этих элементов относительно локального геохимического фона в целом тем выше, чем обширнее слабо дренируемая площадь водосбора в районе проявлений и чем ближе аномалия находится от предприятий по добыче и переработки руд.

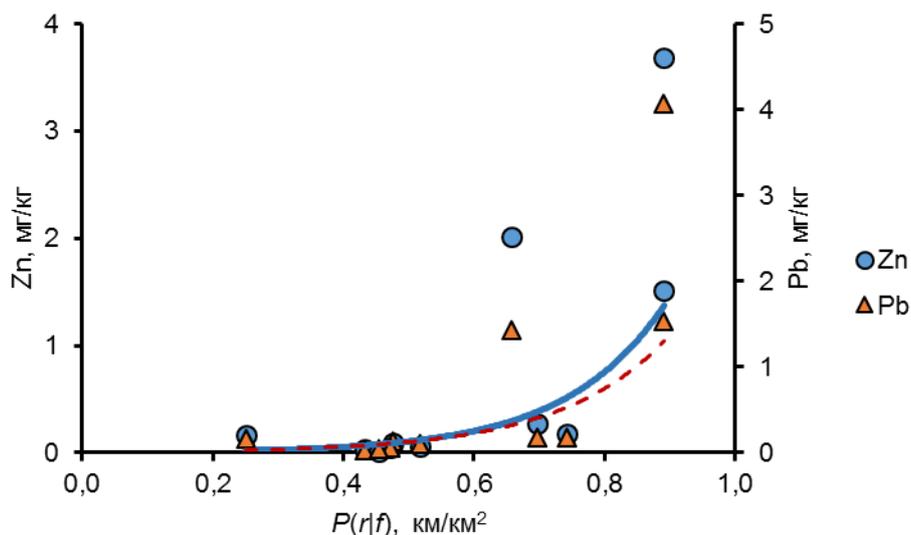


Рис. 1. Зависимость между условной вероятностью $P(r|f)$ и содержаниями Zn и Pb в водных вытяжках из донных отложений малых рек; линии тренда: сплошная линия синего цвета – $Zn=0.00393 \cdot \exp(6.57655 \cdot P(r|f))$, $R^2=0.55$; пунктир коричневого цвета – $Pb=0.00626 \cdot \exp(5.98780 \cdot P(r|f))$, $R^2=0.57$

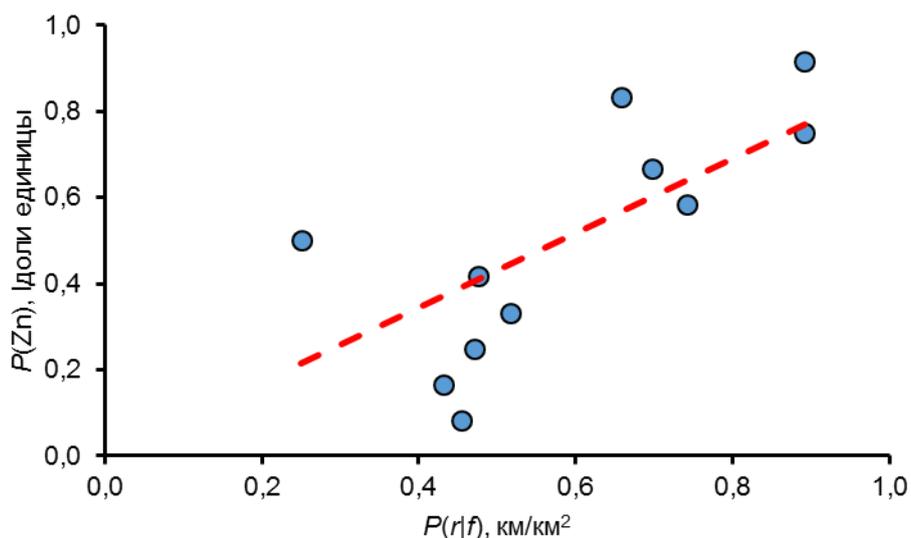


Рис. 2. Зависимость между эмпирической вероятностью концентраций Zn в донных отложениях и условной вероятностью $P(r|f)$; $P(Zn)=0.86 \cdot P(r|f)$, $R^2=0.53$

Выявленные зависимости удовлетворительно описывают распределение химических элементов в водных объектах на разном удалении от предприятий по добыче и обогащению свинцово-цинковых руд. Коэффициенты корреляции между условной вероятностью $P(r|f)$ и содержанием составляют для: 1) Zn в водных вытяжках из донных отложений – по полной выборке 0.70 ± 0.16 , для сокращённой 0.68 ± 0.18 ; 2) Pb в водных вытяжках из донных отложений – по полной выборке 0.69 ± 0.16 , для сокращённой 0.74 ± 0.18 . Основное отличие заключается, главным образом, в более высоких значениях вблизи предприятий.

Заключение

Изучение распределения геохимических показателей отложений в районе проявлений Zn и Pb в междуречье рек Гам и Кау показало, что вероятность обнаружения аномальных концентраций указанных элементов резко возрастает при условии $P(r|f) > 0.6$. Их физический смысл заключается в том, что: 1) первичный ореол рассеяния над рудным телом максималь-

но сохраняется при минимальной дренированности территории; 2) на размещение вторичных ореолов рассеяния оказывают влияние близость ослабленных тектонических зон и действующих горнорудных предприятий. Указанные показатели имеют вероятностную природу и могут эффективно использоваться только в комплексе с другими методами поисков полезных ископаемых и решения геологических задач.

Библиографический список

1. Савичев О.Г., Нгуен В.Л. Гидроэкологическое состояние междуречья рек Гам и Кау (Северный Вьетнам) // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – №7, С. 96-103.
2. Савичев О.Г., Домаренко В.А. Закономерности изменения химического состава речных отложений и их использование в поисках полезных ископаемых // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 6 (3), С. 520-525.
3. Савенко В.С. Геохимические проблемы глобального гидрологического цикла // Проблемы гидрологии и гидроэкологии / под ред. Н.И. Алексеевского. – М.: МГУ, 1999, С. 48–72.
4. Проведение расчётов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков. Методические указания. РД 52.24.622-2001. – М.: Росгидрометслужба, 2001. – 68 с.
5. Поликарпочкин В.В. Вторичные ореолы и потоки рассеяния. – Новосибирск: Наука. 1976. – 407 с.
6. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. – М.: Высш. шк., 1975. – 342 с.
7. Нгуен Кинг Куок. Карта геологических условий и минеральных ресурсов в масштабе 1:200.000. Лист провинция Баккан F48-XV. Ханой: Главное управление геологии и полезных ископаемых Вьетнама, 2001. / на вьетнам. яз.
8. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наука, 2004. – 677 с.
9. Колотов Б.А. Гидрогеохимия рудных месторождений. – М.: Недра, 1992. – 93 с.
10. Кирюхин В.А. Проблемные вопросы гидрогеохимических исследований // Гидрогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых / под ред Е.В. Пиннекера. – Новосибирск: Наука, 1990, С.5–10.
11. Зверев В.П. Массопотоки подземной гидросферы. – М.: Наука, 1999. – 97 с.
12. Дао Мань Тиен. Методология и особенности геохимической специализации гранитоидных формаций Северного Вьетнама: диссертация ... канд. г.-м.н.: 04.00.08 Баку: Азербайджанский гос. ун-т, 1984. – 198 с.
13. Головин А.А., Москаленко Н.Н., Ачкасов А.И. и др. Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1: 200000. – М.: ИМГРЭ, 2002. – 92 с.
14. Water Quality Assessments. A guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring. 2nd edition / Ed. by D. Chapman. UNESCO. WHO. UNEP. – London: Chapman & Hall, 1996, 651 p.



УДК 550.41:544.313:544.021

А. В. Ощепкова¹, В. А. Бычинский², К. В. Чудненко³

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ МЕТОДОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ*

Аннотация. Разработан способ расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств смешанослойных алюмосиликатов. Исходными данными является химический состав мономинеральной фракции, стехиометрические формулы рассчитываются с помощью модели твердых растворов, а термодинамические свойства – по двойственным решениям, полученным методом минимизации свободной энергии. Приведен пример расчета формул и термодинамических свойств минералов группы бейделита и монтмориллонита.

Ключевые слова: монтмориллониты, глинистые минералы, стехиометрические формулы, термодинамические потенциалы

* Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант № 16-17-10079) и в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.130.3.2. (0350-2016-0033).

Об авторах:¹М.н.с., Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, oshepkova-anasta@mail.ru.²К.г.-м.н., с.н.с., Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, val@igc.irk.ru.³Д.г.-м.н., гл.н.с., Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, chud@igc.irk.ru.

A. V. Oshchepkova, V. A. Bychinskiy, K. V. Chudnenko

CALCULATION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LAYERED SILICATES BY THE PHYSICOCHEMICAL MODELING METHOD

Abstract. A method for calculating stoichiometric formulas and thermodynamic properties of mixed aluminosilicates has been developed. The initial data are the chemical composition of the monomineral fraction. The stoichiometric formulas are calculated using the solid solution model, and the thermodynamic properties are calculated from the dual solutions obtained by minimizing the free energy. An example is given of calculating the formulas and the thermodynamic properties of the minerals of the beidelite and montmorillonite group.

Keywords: montmorillonite, clay minerals, stoichiometric formulas, thermodynamic properties.

Введение

Универсальных, математически обоснованных методов вычисления стехиометрических формул минералов по результатам химического анализа мономинеральных фракций к настоящему времени не разработано. Тем не менее, общий ход вычислений описан в работах В. С. Соболева [1], Л. Бери и Б. Мэзона [2], И. Д. Борнеман-Старынкевич [3] и многих других. Поэтому основная задача – это не оценка возможностей известных приемов вычисления формул минералов, а разработка метода расчета их термодинамических свойств на основе способов вычисления стехиометрических формул, учитывающих возможные источники погрешностей в определении искомым величин. Это обусловлено тем, что термодинамические свойства минералов, необходимые при прогнозировании процессов химического преобразования глин, почв и искусственных материалов (например, технологических присадок), далеко не всегда надежно определены.

1. Особенности подготовки химического состава минерала к расчету стехиометрической формулы и термодинамических свойств

Более или менее сложные минералы не могут рассматриваться как соединения постоянного состава, поскольку содержат изменяющиеся от индивида к индивиду количества основных элементов и примесей [4]. В силу различия в атомарном весе элементов, изоморфно замещающих друг друга, весовой процент их содержания в минерале различен. Например, в кристаллической решетке оливина переменного состава, несмотря на одинаковое количество атомов кремния, весовое содержание кремнезема различно. Очевидно, чтобы найти истинное соотношение числа «молекул» различных оксидов в минерале, необходимо в числа содержащий в весовых процентах ввести поправки на молекулярные веса оксидов. Чем больше молекулярный вес оксида, тем меньше будет относительное число его молекул в минерале при данном весовом проценте. Поэтому для нахождения чисел, характеризующих относительное содержание «молекул» каждого оксида в минерале, нужно весовые проценты разделить на их молекулярные веса. Полученные таким образом значения называются молекулярными количествами. Эти величины в едином масштабе показывают число молекул в минерале каждого из оксидов. Сократив молекулярные количества на общий делитель (содержание

кремнезема), мы получим коэффициенты, по которым можно написать брутто-формулу минерала в виде оксидов.

Пересчет химического состава из весовых процентов в относительные величины, позволяет в едином масштабе определить количества простейших частиц, из которых построена кристаллическая решетка минерала. В качестве этих относительных величин используются атомные количества элементов, которые затем следует сократить на общий делитель, определяемый из теоретической формулы минерала по количеству кислорода, общее количество которого в структуре данного минерала считается строго постоянным.

2. Расчет стехиометрической формулы и термодинамических свойств монтмориллонита

Рассмотрим возможности определения термодинамических свойств и стехиометрических формул на примере наиболее распространенных представителей глинистых минералов – монтмориллонитов. Структура монтмориллонита состоит из трехэтажных пакетов (слоев), в которых два внешних слоя представляют собой псевдогексагональную сетку SiO₄-тетраэдров, внутри которых расположен гиббситовый октаэдрический слой. Соотношение образующих пакеты тетраэдрических и октаэдрических сеток равно 2 : 1. В структуре монтмориллонита эти трехэтажные пакеты разделяются межслоевыми промежутками, заполненными молекулами воды и обменными катионами (обычно Na, K, Ca, Mg). Опубликовано большое количество работ, посвященных изучению состава, структуры и термодинамических свойств природных и модифицированных монтмориллонитов [5-8].

Представленные в статье Л. П. Огородовой с соавторами [9] результаты исследований химического состава и энтальпии (ΔH^0_f) природных монтмориллонитов использованы как критерий точности метода расчета стехиометрической формулы и термодинамических свойств по химическому составу. В предлагаемом методе стехиометрическая формула глинистых минералов определяется с помощью модели твердых растворов, а термодинамические свойства рассчитываются по двойственным решениям, полученным методом минимизации свободной энергии, реализованном в универсальном программном комплексе (ПК) «Селектор» [10]. В модель включено 379 зависимых компонента, в том числе 223 твердые фазы, и использован твердый раствор монтмориллонитов, представленный 50 минералами, термодинамические свойства которых взяты из работ Н. Yokokawa [11], Н. С. Helgeson [12], R. A. Robie and B. S. Hemingway [13], И. К. Карпова [14].

Химические составы монтмориллонитов из трех месторождений [9] пересчитаны на 100 %, поскольку удалены содержания оксидов, не входящих в стехиометрические формулы (MnO, BaO, SrO, P₂O₅) (табл. 1).

Химический состав мономинеральной фракции существенно отличается от состава, записанного в стехиометрической формуле минерала, поскольку в нем присутствуют элементы примеси, которые могут входить в кристаллическую структуру других минералов. Поэтому требуется подобрать список минералов твердого раствора, позволяющий устранять рассогласованность составов. С этой целью, кроме твердых растворов иллит-сметкитов, монтмориллонитов, хлоритов в модель включены индивидуальные фазы, позволяющие учитывать соединения - примеси, такие как кварц, магнетит, гиббсит, полевые шпаты и др.

Таблица 1

Химический состав (мас. %) исследованных монтмориллонитов									
Оксиды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Σ
Образец I Таганское	52,67	19,73	0,42	3,86	0,74	1,83	0,03	20,71	100,00
Образец II Асканское	54,02	18,18	2,70	2,97	0,65	2,34	1,00	18,13	100,00
Образец III Камчатка	50,25	18,11	1,78	7,11	1,94	0,02	0,40	20,39	100,00

Возможность решения поставленной задачи оценивалась с помощью тестовой модели, в которой вместо химического состава задавалась стехиометрическая формула минералов с

известным химическим составом мономинеральной фракции и энтальпией образования ΔH_f^0 [9]. Рассчитывались стехиометрическая формула и энтальпия минерала, а также свободная энергия (ΔG_f^0) и энтропия (S). По исходной формуле монтмориллонита Таганского месторождения, как и для всех других монтмориллонитов, точно определена стехиометрическая формула и энтальпия образования (табл. 2). Оценены неизвестные ранее термодинамические параметры: $\Delta G_f^0 = -5362321$ Дж/моль, $S = 252.009$ Дж/моль К. Формула, рассчитанная по химическому составу мономинеральной фракции, незначительно отличается от исходной (табл. 2), поэтому термодинамические параметры, изменились $\Delta G_f^0 = -5299396$ Дж/моль, $S = 267.423$ Дж/моль К. Для Асканского монтмориллонита также по исходной формуле определены следующие термодинамические параметры: $\Delta G_f^0 = -5242997$ Дж/моль, $S = 272.176$ Дж/моль К. По химическому составу получена стехиометрическая формула минерала, незначительно отличающаяся от исходной, величины термодинамических параметров также изменились $\Delta G_f^0 = -5075403$ Дж/моль, $S = 269.680$ Дж/моль К (табл. 2). Для Камчатского монтмориллонита по исходной формуле определены $\Delta G_f^0 = -5341462$ Дж/моль, $S = 270.244$ Дж/моль К, по химическому составу получена стехиометрическая формула, отличающаяся от исходной, как и термодинамические параметры $\Delta G_f^0 = -4899155$, $S = 241.514$ Дж/моль К (табл. 2). Различия в величинах термодинамических потенциалов закономерны, так как присутствие элементов-примесей приводит не только к изменению стехиометрической формулы и образованию других фаз, но и изменению соотношения равновесных миналов в твердом растворе монтмориллонита, что и определяет искомую величину.

Таблица 2

Сравнение расчетных и исходных данных [9]

Данные	Формула	ΔH_f^0 (Дж/моль)
	Таганский	
Исходные	$\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{1,7}\text{Si}_{3,9}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5677600
Расчетные (1)	$\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{1,7}\text{Si}_{3,9}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5672141
Расчетные (2)	$\text{Na}_{0,28}\text{Ca}_{0,06}\text{Mg}_{0,45}\text{Al}_{1,8}\text{Si}_{3,8}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5748432
	Асканский	
Исходные	$\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}_{3,9}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5614300
Расчетные (1)	$\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}_{3,9}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5431965
Расчетные (2)	$\text{Na}_{0,46}\text{K}_{0,13}\text{Ca}_{0,07}\text{Mg}_{0,45}\text{Al}_{2,16}\text{Fe}_{0,2}\text{Si}_{3,3}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5612334
	Камчатский	
Исходные	$\text{K}_{0,1}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}_{3,7}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5719000
Расчетные (1)	$\text{K}_{0,1}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}_{3,7}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5237880
Расчетные (2)	$\text{K}_{0,04}\text{Ca}_{0,17}\text{Mg}_{0,86}\text{Al}_{1,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}_{3,7}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5717054

Расчетные (1) по стехиометрической формуле

Расчетные (2) по общему химическому составу

Рассчитанные стехиометрические формулы и энтальпии образования близки к значениям, приведенным в статье Л. П. Огородовой [9] (табл. 2). Стехиометрическая формула, рассчитанная по химическому составу, отличается от исходной, однако величины ΔH_f совпадают с исходной в пределах ошибки определения. Следовательно, химический состав мономинеральной фракции содержит примеси, не относящиеся к структуре монтмориллонита. В основном это кремний и алюминий, именно этим объясняется отклонения в величинах энтальпии. Поскольку в фазе твердого раствора монтмориллонита не хватает кальциевых и магниевых миналов, излишек этих элементов сбрасывается в твердые фазы (кварц, каолинит, иллиты), что хорошо согласуется с результатами ИК-спектроскопических исследований [9].

В качестве примера приведем результаты расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств слоистых силикатов, близких по составу и структуре к монтмориллонитам. Проведено сопоставление рассчитанных и аналитических данных определения свободной энергии и энтальпии из работы Т. J. Wolery [15]. Расчеты выполнялись по исходной стехиометрической формуле.

Таблица 3

Сравнение расчетных и исходных данных [15] при $T = 298,15$ К

Данные	Формула	ΔG_f^0 (Дж/моль)	S° (Дж/моль К)
К-Монтмориллонит			
Исходные	$K_{0,33}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2$	-5326947	259,86
Расчетные	$K_{0,33}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2$	-5336303	257,98
Бейделит			
Исходные	$Ca_{0,165}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	-5359336	244,12
Расчетные	$Ca_{0,165}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	-5369578	198,42
Са-Монтмориллонит			
Исходные	$Ca_{0,165}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2$	-5323328	250,39
Расчетные	$Ca_{0,165}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2$	-5323345	223,27
Нонтронит			
Исходные	$Ca_{0,165}Fe_2Al_{0,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	-4517925	282,63
Расчетные	$Ca_{0,165}Fe_2Al_{0,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	-4517833	282,62
К-Бейделит			
Исходные	$K_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	-5362955	253,58
Расчетные	$K_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	-5381791	251,84

А также сопоставлены рассчитанные формулы и термодинамические величины слоистых силикатов с данными Н. Gailhanou [16] (табл. 4).

Таблица 4

Сравнение расчетных и исходных данных [16] при T = 298,15 К

Данные	Формула	ΔG_f^0 (Дж/моль)	ΔH_f^0 (Дж/моль)	S° (Дж/моль К)
Смектит				
Исходные	$Na_{0,409}K_{0,024}Ca_{0,009}Mg_{0,214}Fe_{0,208}Al_{1,86}Si_{3,738}O_{10}(OH)_2$	-5293170	-5656370	-277,51
Расчетные (1)	$Na_{0,389}K_{0,024}Ca_{0,009}Mg_{0,218}Fe_{0,202}Al_{1,868}Si_{3,725}O_{10}(OH)_2$	-5310639	-5680684	-268,35
Расчетные (2)	$Na_{0,275}K_{0,024}Ca_{0,009}Mg_{0,203}Fe_{0,198}Al_{1,653}Si_{3,945}O_{10}(OH)_2$	-5269176	-5638799	-265,08
Иллит				
Исходные	$K_{0,762}Na_{0,044}Mg_{0,241}Fe_{0,376}Al_{2,046}Si_{3,387}O_{10}(OH)_2$	-5345180	-5711250	-295,05
Расчетные (1)	$K_{0,757}Na_{0,03}Mg_{0,239}Fe_{0,363}Al_{2,019}Si_{3,322}O_{10}(OH)_2$	-5309342	-5672668	-292,25
Расчетные (2)	$K_{0,708}Na_{0,04}Mg_{0,214}Fe_{0,334}Al_{1,855}Si_{3,627}O_{10}(OH)_2$	-5396005	-5766772	-293,89
Бейделит				
Исходные	$K_{0,104}Ca_{0,185}Mg_{0,09}Fe_{0,112}Al_{2,238}Si_{3,574}O_{10}(OH)_2$	-5357230	-5720690	-272,09
Расчетные (1)	$K_{0,127}Ca_{0}Mg_{0,11}Fe_{0,137}Al_{2,092}Si_{3,724}O_{10}(OH)_2$	-5291203	-5660664	-252,98
Расчетные (2)	$K_{0,115}Ca_{0}Mg_{0,099}Fe_{0,123}Al_{2,013}Si_{3,838}O_{10}(OH)_2$	-5307078	-5677922	-253,84

Расчетные (1) по стехиометрической формуле
 Расчетные (2) по общему химическому составу

При расчете стехиометрических формул и термодинамических свойств иллита и бейделита по химическому составу, в равновесии с твердым раствором монтмориллонита в значительных количествах образуются фазы плагиоклаза и каолинита. Согласно данным Gailhanou N. et al. [16], эти минералы были обнаружены в мономинеральной глинистой фракции. При этом термодинамические величины рассчитываются с приемлемой точностью, однако количества кальция в рассчитанных стехиометрических формулах отличается от исходных. Расчет процента отклонения полученных данных от исходных величин позволил оценить величину погрешности в 3-5 %.

Выводы

Предлагаемый способ расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств дает результаты, сопоставимые с другими методами, например, методом расплавной калориметрии растворения или расчетом величины стандартных энтальпий их образования из элементов. Полученные результаты свидетельствуют, что химические составы мономинеральных фракций не идеальны. Поэтому если стехиометрический состав минерала известен заранее, а его термодинамические свойства не известны, удобнее выполнять расчеты с помощью твердого раствора, позволяющего точно описать исходную формулу. Однако, если точная формула не известна, то следует действовать методом последующих приближений,

подбирая соответствующий данному типу минерала список минералов твердого раствора. После каждого расчета корректировать химический состав, удаляя примеси и избыточные компоненты.

Следовательно, данный метод может успешно применяться для расчета стехиометрических формул слоистых силикатов и их термодинамических свойств по данным химического анализа. Это позволит детально реконструировать условия их образования.

Библиографический список

1. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов / В.С. Соболев. – Львов : Изд-во Львовского Гос. ун-та. – 1949. – 523 с.
2. Berry L. G. Mineralogy / L. G. Berry, W. G. Mason. – S-Francisco and London, 1959. – 350 p.
3. Борнеман-Старынкевич И. Д. Химическая формула минералов / И. Д. Борнеман-Старынкевич // Записки Всесоюзного минералогического общества. – 1958. – Ч. 87. – Вып. 4. – С. 23.
4. Бетехтин А. Г. Курс минералогии: учебное пособие / А. Г. Бетехтин. – М. : КДУ, 2007. – 720 с.
5. Борнеман-Старынкевич И. Д. Химическая формула минералов. Монтмориллонит / И. Д. Борнеман-Старынкевич, О. П. Острогорская, В. И. Степанов // Труды VI совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – 189 с.
6. Дриц В. А. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования // В. А. Дриц, А. Г. Коссовская. – М. : Наука, 1990. – 214 с.
7. Минералы / Под ред. Ф.В. Чухрова. – М. : Наука, 1992. – Т. IV. – 662 с.
8. Солотчина Э. П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания / Э. П. Солотчина. – Новосибирск : Академ. изд-во «Гео», 2009. – 234 с.
9. Огородова Л. П. Термохимическое изучение природного монтмориллонита / Л. П. Огородова, И. А. Киселева, Л. В. Мельчакова, М. Ф. Вигасина, В. В. Крупская // Геохимия, 2013. – № 6. – С. 541–551.
10. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К. В. Чудненко. – Новосибирск : Изд-во «Гео», 2010. – 287 с.
11. Yokokawa H. Tables of Thermodynamic Functions for Inorganic Compounds / H. Yokokawa // J. National Chemical Laboratory for Industry. – 1988. – V. 83. – P. 27–121.
12. Helgeson H.C. Thermodynamics of minerals, reactions, and aqueous solutions at high pressures and temperatures / H.C. Helgeson // American Journal of Science. – 1985. – V. 285 (9). – P. 845–855.
13. Robie R. A. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures / R. A. Robie, B. S. Hemingway // U. S. Geological Survey. (Bulletin 2131). – 1995. – Available at <https://pubs.er.usgs.gov/publication/b2131>
14. Карпов И. К. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии: справ / И. К. Карпов, А. И. Киселев, Ф. А. Летников. – Иркутск, 1971. – 385 с.
15. Wolery T. J. Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral–water interactions in dilute systems / T. J. Wolery, C. F. Jove-Colon // Office of Scientific & Technical Information Technical Reports. – 2004. – 212 p.
16. Gailhanou H. Thermodynamic properties of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: Enthalpies of formation, heat capacities, entropies and Gibbs free energies of formation / H. Gailhanou, P. Blanc, J. Rogez, G. Mikaelian, H. Kawaji, J. Olives, M. Amouric, R. Denoyel, S. Bourrelly, V. Montouillout, P. Vieillard, C. I. Fialips, N. Michau, E. C. Gaucher // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012. – № 89. – P. 279–301.



УДК 550.46

С. Н. Просекин¹, Л. М. Филимонова², В. А. Бычинский³

ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ С ПОМОЩЬЮ ГИС И ФХМ*

Аннотация. Исследование пространственного распределения выбросов промышленных производств позволяет количественно оценить техногенную нагрузку. Наиболее информативный объект в таких исследо-

* Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.130.3.2. (0350- 2016-0033) «Геохимическое моделирование месторождений благородно-металльных рудообразующих систем различных рудных провинций».

ваниях – снеговой покров, аккумулирующий существенную часть газопылевых выбросов. Анализ многолетних рядов химико-аналитических данных с помощью ГИС делает наглядной пространственную структуру атмосферных выпадений, точно определяя роль ландшафтно-климатических условий и особенностей промышленных производств.

Ключевые слова: геоэкология, атмосферное загрязнение, газопылевые выбросы, геоинформационные системы, физико-химическое моделирование.

Об авторах:

^{^1} Младший научный сотрудник, Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, pros.sergey@gmail.com.

^{^2} Кандидат геолого-минералогических наук, младший научный сотрудник, Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, l.filimonova2012@yandex.ru.

^{^3} Кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, val@igc.irk.ru.

S. N. Prosekin, L. M. Phylimonova, V. A. Bichinsky

ASSESSMENT OF IMPACT OF ALUMINUM PRODUCTIONS ON A SURROUNDING MEDIUM BY MEANS OF GIS AND PCM

Abstract. *The research of a spatial distribution of emissions of the industrial productions allows to estimate technogenic loading quantitatively. The most informative object in such researches – the snow cover accumulating an essential part of gas-and-dust emissions. The analysis of long-term ranks of chemical analysis data with the help of GIS does visual spatial structure of atmospheric losses, specifying a role of landscape climatic conditions and features of the industrial productions.*

Keywords: *geoecology, atmospheric pollution, gas-and-dust emissions, geographic information systems, physical and chemical model operation.*

Введение

В связи с тем, что в настоящее время в технологиях производства происходят существенные изменения, проблема достоверной оценки состояния окружающей среды является актуальной. Главным источником экологического загрязнения являются металлургические производства, топливно-энергетические комплексы и автотранспорт. В производстве алюминия меняются системы газоочистки, внедряются самообжигающиеся аноды, в производство поступает сырье с других месторождений [1, 3, 4]. Все это обуславливает существенные изменения состава газопылевых выбросов.

До настоящего времени во внимание не принимались формы существования элементов в газах, снеговых водах и минеральный состав твердых аэрозолей. Однако известно [3, 4, 7], что именно физико-химические параметры газопылевых выбросов определяют их экологическую опасность, и то, какие элементы будут накапливаться в почвах, а какие – выноситься из зоны воздействия водными растворами. Следовательно, существует реальная необходимость разработать научные методы, позволяющие надежно определять не только масштабы (зоны) геохимических аномалий, точно идентифицирующие источники загрязнения, но и определить формы существования токсикантов, оценив характер изменения этих аномалий даже после завершения действия источника.

1. Объект исследования

Основной вклад в выбросы в районе г. Шелехов от стационарных источников вносят предприятия цветной металлургии: ПАО «РУСАЛ Братск» (≈67.5 %); Ново-Иркутской ТЭЦ

ОАО «Иркутскэнерго» ($\approx 15.6\%$); ЗАО «Кремний» ($\approx 15\%$) [2]. Кроме того, немалый вклад в выбросы вносят ОАО «Иркутскабель», ОАО «Иркутскагроремонт», завод Железобетонных изделий и др. Промышленные предприятия расположены достаточно близко к жилым зонам. Также к производственным выбросам добавляются загрязняющие вещества печного отопления частного сектора и выбросы автотранспорта.

2. Обработка данных

После того как получены первоначальные результаты химического анализа проб, данные снова обрабатываются, с помощью программного средства имитации и моделирования физико-химических процессов в природных и технологических системах «Селектор». Принципы физико-химического моделирования и этапы формирования моделей подробно описаны в работах [5, 8]. Изучение эволюции природных систем с учетом потоков подвижных групп фаз и локально временных равновесий в резервуарах позволяет построить модель, адекватно отображающую природные объекты, несмотря на то, что в реальных процессах, и в первую очередь в гидрогеохимических системах, полное равновесие, как правило, не достигается.

Вследствие того, что щелочность (рН) и окислительно-восстановительный потенциал (Еh) обычно измеряются на месте, а содержание HCO_3^- , CO_3^{2-} , HNO_3^0 и NO_3^- зависит от особенностей подготовки и времени хранения проб была предпринята попытка оценить реальное содержание HCO_3^- которое было на момент измерения рН и Еh. На примере данных района, находящегося под воздействием Иркутского алюминиевого завода, покажем зависимость присутствия форм существования элементов и рН от HCO_3^- .

Рассмотрим результаты физико-химического моделирования, в которых использованы различные значения HCO_3^- (табл. 1):

1. Расчет равновесного состава снеговой воды без ограничений на содержания иона HCO_3^- , т.е. без учета особенностей пробоподготовки и времени хранения проб;
2. Расчет метастабильного состава снеговой воды с ограничением на содержание иона HCO_3^- соответствующим измеренному значению;
3. Расчет метастабильного состава снеговой воды с подобранным содержанием компонента HCO_3^- , позволяющим получить значение рН, соответствующее начальному составу.

Расчет, описанный в 3 пункте, приводит к незначительным отличиям величин минерализации модельного состава снеговой воды от аналитического, поскольку при гидрохимическом анализе минерализация – это сумма компонентов определенных аналитически. Если какой-то из них не определялся, соответственно и минерализация не будет соответствовать реальному составу пробы. В физико-химической модели определяется содержание всех форм существования, которые были включены в модель, и только после этого по их концентрациям определяется минерализация.

Из массива данных взята проба, отобранная вблизи завода, состав которой отличается высоким содержанием фтора и алюминия (0.8, 14.66 мг/л. соответственно), минерализацией достигает 110.4 мг/л. Результаты физико-химического моделирования позволили установить, что без строгих ограничений на содержание метастабильных компонентов, каковым является гидрокарбонат ион, не всегда удастся получить решение с удовлетворительной точностью. Существуют пробы, в которых время определения рН, Еh и содержания иона HCO_3^- намного разнятся. В этом случае необходимо искусственно подбирать содержание HCO_3^- , с целью получения величины рН, соответствующей начальному составу пробы. Высокая степень внутренней согласованности термодинамических параметров индивидуальных компонентов позволяет рассматривать предложенную модель как высокоточный способ определения форм существования элементов в растворе и твердых фазах. Таким образом, удалось определить формы существования потенциально токсичных элементов присутствующих в газопылевых выбросах алюминиевых производств (табл. 1). Заметим, что обычно расчетное содержание в растворе таких элементов как Al, Mn, Fe меньше, чем аналитически определенное,

поскольку в термодинамической модели рассматривается полное равновесие, которое в короткоживущих системах, таких как талая вода, не достигается.

Таблица 1

Зависимость форм существования элементов от значения HCO_3

Показатели	Расчет 1	Расчет 2	Расчет 3
HCO_3 , мг/л.	44.99	23.21	46.3
pH	8.18	8.74	6.12
TDS, мг/л.	102.2	81.849	103
Al, мг/л.	5.14	1.83	7.06
Преобладающие формы Al	AlO_2^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, HAlO_2^0 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$	AlO_2^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, HAlO_2^0 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$	$\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$, AlF_2^+ , AlF_3 , HAlO_2^0 , AlF^{+2}
Na, мг/л.	21.92	21.92	21.92
Преобладающие формы Na	Na^+ , NaSO_4	Na^+ , NaSO_4	Na^+ , NaSO_4
F, мг/л.	0.8	0.8	0.8
Преобладающие формы F	F^+ , MgF^+ , CaF^+	F^+ , MgF^+	F^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$, AlF_2^+ , AlF_3 , CaF^+ , MgF^+
K, мг/л.	0.98	0.98	0.98
Преобладающие формы K	K^+ , KSO_4^-	K^+ , KSO_4^-	K^+ , KSO_4^-
Pb, мг/л.	0.006	0.006	0.006
Преобладающие формы Pb	PbOH^+ , PbO^* , Pb^{+2}	PbOH^+ , PbO^* , Pb^{+2}	PbOH^+ , Pb^{+2} , PbF^+
Sr, мг/л.	0.057	0.038	0.057
Преобладающие формы Sr	Sr^{+2} , $\text{Sr}(\text{HCO}_3)^{+1}$, SrCO_3^*	Sr^{+2} , SrCO_3^* , $\text{Sr}(\text{HCO}_3)^{+1}$	Sr^{+2} , SrCl^+ , SrF^+ , $\text{Sr}(\text{HCO}_3)^{+1}$
Ca, мг/л.	5.38	2.27	5.42
Преобладающие формы Ca	Ca^{+2} , CaCO_3^+ , CaSO_4^* , CaHCO_3^+	Ca^{+2} , CaCO_3^+ , CaHCO_3^+ , CaSO_4^*	Ca^{+2} , CaSO_4^* , CaF^+
Cu, мг/л.	2.57×10^{-4}	2.49×10^{-4}	2×10^{-3}
Преобладающие формы Cu	CuO^* , CuOH^+ , Cu^{+2}	CuO^* , CuOH^+	Cu^{+2} , CuOH^+

Исследования минерального состава твердого осадка снега показали, что это сиоимичная характеристика, как твердых аэрозолей, так и раствора. Длительность существования этих минеральных фаз не определена, а пути преобразования не известны. Поэтому была построена физико-химическая модель, позволяющая ответить на вопросы: «Что произойдет с твердым осадком и раствором в будущем?», «Что будет в дальнейшем с растворенными формами?». Достоинство нашего подхода в том, что можем априори предсказать последствия, если весь осадок вступит во взаимодействие с раствором. Таким образом, с помощью физико-химической модели определены формы существования элементов, которые накапливаются в твердых веществах и в водном растворе, что позволило определить максимально возможную техногенную нагрузку (табл. 2).

Таблица 2

Соединения, преобладающие в водном растворе и твердом осадке согласно результатам моделирования

Водный раствор	Твердый осадок снега
Al	
$\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$, AF_2 , AlO_2^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, HAlO_2^0	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – каолинит, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гиббсит
F	
F^+ , MgF^+ , CaF^+	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – флюорапатит, CaF_2
Be	
Be^{+2} , BeO^0 , BeOH^+	$\text{Be}(\text{OH})_2$
Cd	
Cd^{+2} , CdOH^+ , CdCl^+ , CdF^+	–

Пространственное распределение форм существования элементов позволяет более точно отражать существующую геоэкологическую обстановку. Валовое содержание элемента, как в снеговой воде, так и в твердом осадке снега, дает экспрессную оценку аддитивной пылеаэрозольной нагрузки. Однако реальная опасность может быть недооценена, в том случае, когда основной формой существования конкретного элемента является не простой ион, а

хлорид, фосфат, сульфат или любое другое соединение. Во-первых, за счет сложных комплексов минерализация становится выше, и во-вторых, их токсичность может превышать токсичность простых ионов.

На примере кадмия сравним особенности пространственного распределения содержания валового элемента и вероятных форм его существования в снеговых водах (рис. 1). Если карты техногенной нагрузки, построенные по валовым содержаниям, выявляют два ореола с высокой концентрацией, то высокие концентрации CdOH^+ обнаружены только на северо-востоке исследуемого района, в зоне воздействия агропромышленного комплекса (с. Мамоны). Ион CdCl^+ так же, как элемент Cd^{+2} имеет два ореола, причем более высокая концентрация этого соединения приурочена к алюминиевому заводу. Следовательно, формы существования элементов позволяют оценить возможность увеличения или снижения содержания этого элемента в снеговой воде. Действительно, для большинства токсичных элементов, такие элементы как сера, хлор, фтор способны существенно повышать их растворимость, а от содержания CO_2 , кальция и т.д. зависит возможность образования твердых фаз. Термодинамические расчеты позволяют более правильно и качественно провести геоэкологическую экспертизу территории. Преобладание иона CdCl^+ свидетельствует о том, что в данном случае это газопылевые выбросы алюминиевого завода. Следовательно, валовое содержание элемента не только не выявляет основного источника загрязнения, но и не позволяет оценить потенциальную опасность техногенной нагрузки в целом.

Сопоставляя распределение содержания элементов по формам, следует принять во внимание то обстоятельство, что, если преобладающей формой какого-либо элемента является простой ион, то его ореолы будут совпадать с валовым содержанием, как это произошло в случае с Cd (элемент) и Cd^{+2} (ион). Однако, только в том случае если известны формы, можно адекватно оценить токсичность этого элемента и дальнейшее его поведение.

Наиболее явно это особенность обнаруживается при построении карт распределения

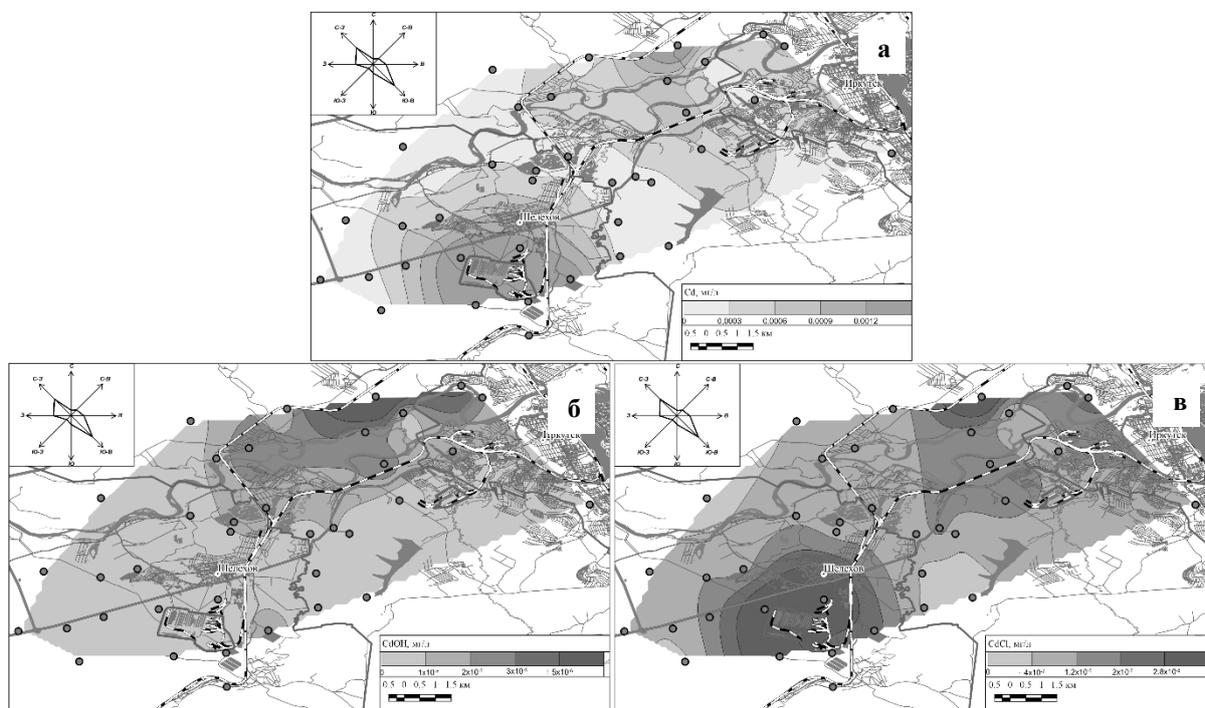


Рис. 1. Карты кадмия (а) и его форм существования – CdOH^+ (б) и CdCl^+ (в)

содержаний бериллия (рис. 2). В целом его валовое содержание меньше, чем общее количество образовавшихся форм. Это объясняется тем, что в сложившихся физико-химических условиях в снеговой воде преобладающими формами становятся BeO^0 , $\text{Be}(\text{OH})^+$. Твердый осадок растворяется более интенсивно, увеличивая тем самым содержание растворимых форм бериллия. Отличающиеся пространственно и концентрациями ореолы распространения форм бериллия, указывают на существование различных источников их поступления в

окружающую среду. Поскольку бериллий и его соединения высокотоксичны, а учитывая, что его соединения в растворе имеют более высокие содержание (главным образом за счет образование комплексных соединений), чем валовое, можно сказать, что и степень опасности возрастает. Т.е. оценивая валовое содержание элемента, мы не можем быть уверены в том, что это его определили реальное содержание в окружающей среде. Возможность оценить масштабы этих процессов имеют огромное значение при оценке загрязнения, т.к. не исключено, что содержание его форм достигает опасных для окружающей среды количеств и может привести к необратимым последствиям, в то время как его валовое содержание может и не превышать ПДК [6].

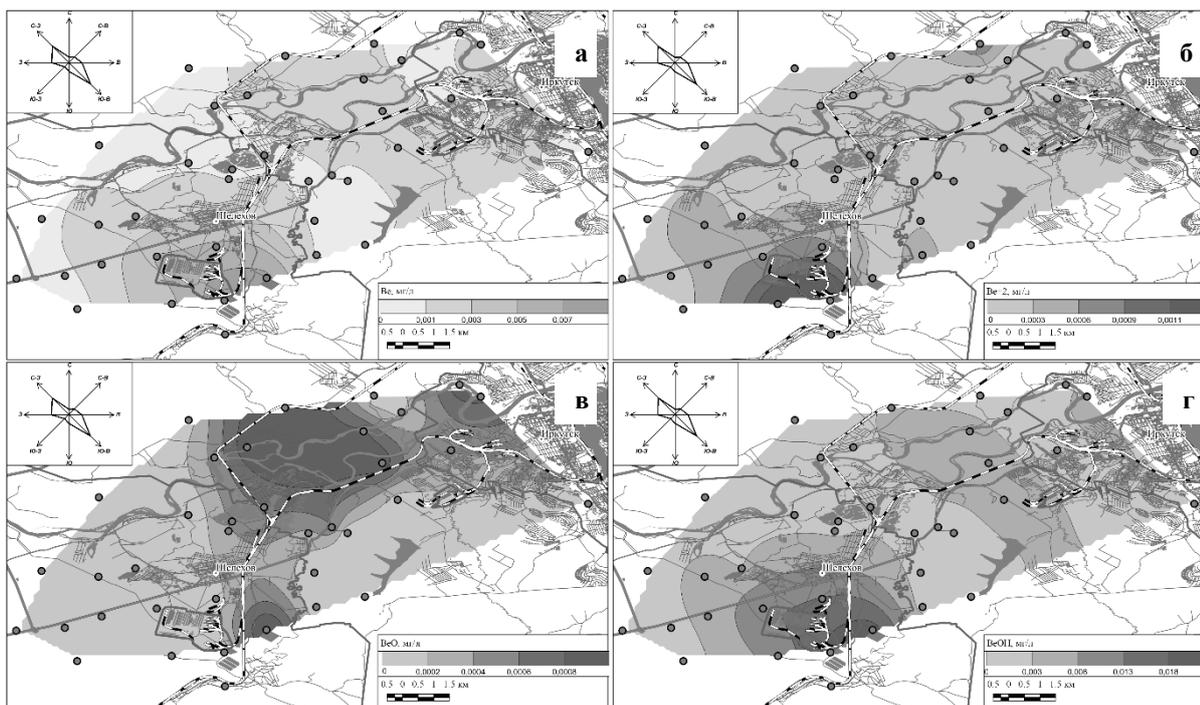


Рис. 2. Карты бериллия (а) и его форм существования – Be^{+2} (б), BeO^0 (в) и $BeOH^+$ (г)

Выводы

Анализ закономерностей распределения форм существования элементов позволил определить степень потенциальной опасности, поллютантов, поступающих в окружающую среду. Определены основные формы существования химических элементов присутствующих в газопылевых выбросах, установлено, к каким источникам эти формы принадлежат. Это дает возможность увидеть реальную картину техногенного загрязнения и выяснить некоторые аспекты, позволяющие более подробно изучить исследуемую территорию и как следствие сделать выводы, более реально отражающие геоэкологическое состояние природной среды в условиях техногенного загрязнения.

Использование геоинформационных технологий в геоэкологических исследованиях позволяет давать количественную оценку загрязнения окружающей среды, выявлять его действительный уровень, определив формы существования потенциально токсичных элементов. Применение геоинформационных систем совместно с физико-химическим моделированием дает возможность прогнозировать состояние окружающей среду через определенные промежутки времени и принимать необходимые меры задолго до возникновения угрозы окружающей среде.

Библиографический список

1. Бойко С. М. Геохимические особенности золы углей Ирша-Бородинского месторождения (Канско-Ачинский бассейн) / С. М. Бойко, А. Н. Сутурин, Л. Ф. Парадина, Н. Н. Куликова // География и природные ресурсы. – 2003. – № 1. – С. 82.
2. Государственный доклад "о состоянии и об охране окружающей среды иркутской области в 2015 году. – Режим доступа: http://irkobl.ru/sites/ecology/%D0%94%D0%BE%D0%BA%D0%BB%D0%B0%D0%B4_2015.pdf.
3. Головных Н. В. Разработка компьютерной модели физико-химического процесса образования криолит глиноземных расплавов / Н. В. Головных, В. А. Бычинский, К. В. Чудненко, А. А. Тупицын // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2004. – № 1(17). – С. 117–123.
4. Головных Н. В. Разработка технологии производства фторсодержащих добавок и их применение в электрометаллургии алюминия / Н. В. Головных, В. А. Бычинский, К. В. Чудненко, А. А. Тупицын // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2004. – № 3 (19). – С. 118–124.
5. Карпов И. К. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования / И. К. Карпов, К. В. Чудненко, Д. А. Кулик, О. В. Авченко, В. А. Бычинский // Геохимия. – 2001. – № 11. – С. 1207–1219.
6. Просекин С. Н. Физико-химическая модель как способ геоэкологического прогноза и контроля состояния окружающей среды / С. Н. Просекин, Л. М. Филимонова // Успехи современной науки и образования. – 2017. – Т. 8, № 2. – С. 200–207.
7. Филимонова Л. М. Оценка загрязнения атмосферы в районе алюминиевого производства методом геохимической съемки снежного покрова / Л. М. Филимонова, А. В. Паршин, В. А. Бычинский // Метеорология и гидрология. – 2015. – № 10. – С. 75–84.
8. Чудненко К. В. Динамика мегасистем в геохимии: формирование базовых моделей процессов и алгоритмы имитации / К. В. Чудненко, И. К. Карпов, С. И. Мазухина, В. А. Бычинский, М. В. Фортименко // Геология и геофизика. – 1999. – Т. 40. – № 1. – С. 44–60.



УДК 550.4.08:553.411.071:550.42

Б. Ю. Сарыг-оол¹, И. Н. Мягкая², Е. В. Лазарева³

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ Au ПОСЛЕ СОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРА НА ГИДРОКСИДАХ Fe(III) И ГУМИНОВЫХ КИСЛОТАХ*

Аннотация. Экспериментально изучено распределение золота по фракциям ступенчатого выщелачивания в модельных однокомпонентных золотосодержащих веществах (гидроксидах Fe и гуматах), характерных для природно-техногенных систем хвостохранилищ.

Ключевые слова: золото, формы нахождения, ступенчатое выщелачивание.

Об авторах:

¹ Младший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, Новосибирск, sarygool@igm.nsc.ru; ассистент, Новосибирский государственный университет.

² Канд. геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, Новосибирск, i_myagkaya@igm.nsc.ru.

³ Канд. геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, Новосибирск, lazareva@igm.nsc.ru.

B. Yu. Saryg-ool, I. N. Myagkaya, E. V. Lazareva

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF AU SPECIATION AFTER SORPTION FROM SOLUTION ON FE(III) HYDROXIDES AND HUMIC ACIDS

* Работа выполнена в рамках гос. задания № VIII.72.2.3 (0330-2016-0011) в «ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН» и при поддержке РФФИ 15-05-05362, 15-05-06950, 16-35-60108.

Abstract. *Gold distribution between fractions of the sequential extraction in model single-component gold-bearing materials (Fe hydroxides and humic acids) typical for natural-technogenic systems of tailings has been experimentally studied.*

Keywords: *gold, speciation, sequential extraction.*

Введение

Исследования, посвященные изучению форм нахождения золота и их трансформации в различных средах, охватывают различные области знаний и не теряют актуальности [1-5]. Изучение трансформации форм нахождения данного элемента в поверхностных условиях имеет фундаментальное и практическое значение.

Однако, подобные исследования требуют серьезного аналитического и инструментального обеспечения [6]. Химические методы количественного определения содержания различных форм золота, такие как последовательное экстрагирование или ступенчатое выщелачивание, являются достаточно простыми в исполнении и представляются авторам перспективными в данной области исследований, при условии оптимизации условий выщелачивания и достоверной интерпретации получаемых данных. Методика ступенчатого выщелачивания Au крайне редко применяется, поскольку возникает ряд сложностей при проведении процедур, наиболее существенной из которых является повторная сорбция элемента [7]. Кроме того, получаемые результаты не всегда удается однозначно интерпретировать. Наибольшие трудности возникают при изучении форм нахождения золота в образцах, черносланцевых руд, содержащих графитизированное углеродистое вещество, слабо разлагаемое и обладающее высокими сорбционными свойствами. Сложность интерпретации данных состоит также и в том, что одними и теми же реагентами разлагаются группы веществ очень различных, например, сульфиды и органическое вещество. Авторы столкнулись со сложностью интерпретации данных ступенчатого выщелачивания в веществах ореола рассеяния высокосульфидного хвостохранилища, где золото концентрируется торфяным веществом в значительных количествах [8-10]. Для надёжной интерпретации данных следует выявить закономерности выщелачивания золота из однокомпонентных веществ, или многокомпонентных модельных смесей. Цель данной работы – подбор однокомпонентных модельных веществ с известными формами нахождения золота и изучение распределение золота по фракциям студенческого выщелачивания в этих веществах.

1. Экспериментальная часть

Была подобрана коллекция модельных веществ (табл. 1), наиболее характерных для природно-техногенных систем, формирующихся в ореоле рассеяния хранилищ отходов обогащения сульфидных руд. Каждое используемое вещество является однокомпонентным, то есть содержит либо сульфиды, либо органическое вещество, и т.д.

Таблица 1

Реестр модельных веществ

Вещества	Получение
Крупное самородное золото	из золото-кварцевой породы разбавлением чистым кварцем (R=200)
Наноразмерное самородное золото	из мезопористого Au-углеродного катализатора, полученного согласно [11], разбавлением чистым кварцем (R=500)
Au-содержащий пирит с примесью пирротина (без As)	путем гидротермального синтеза при 450-475°C, 1 кбар в системе Fe-S из троилита с добавлением золотой проволоки [12]
Au-содержащие гуминовые кислоты	путем сорбции золота (III) на гуминовых кислотах в растворе при кислотном pH

-/-	путем соосаждения золота (III) совместно с гуминовыми кислотами из щелочного раствора добавлением кислоты.
Au-содержащие оксиды/гидроксиды Fe (гётит)	путем сорбции золота (III) на свежеприготовленных оксидах/гидроксидах Fe (III) в растворе
-/-	путем соосаждения золота (III) совместно с железом (III) из кислых растворов добавлением щелочи

Подобранные вещества исследовались при помощи 7-ступенчатой методики ступенчатого выщелачивания, в которой количество стадий было выбрано на основании методик, применяемых для выщелачивания сульфидсодержащих отходов [13], но последовательность выделения фракций выбиралась с учётом значительного содержания в веществе органических остатков [14]. Условия выщелачивания представлены в таблице 2. Исходная навеска составляет 0.5 г сухого вещества. По завершению извлечения каждой из первых шести фракций растворы центрифугировались при 6000 об/мин в течение 10 мин, сливались в стеклянные пробирки без фильтрования во избежание потерь золота на фильтре и подкислялись царской водкой в пропорции 2 мл на 500 мл раствора.

Таблица 2

Схема методики ступенчатого выщелачивания

Фракции	Условия выщелачивания
Водорастворимая	20 мл H ₂ O _{дист.} , 24 ч при нормальных условиях
Ионообменная	20 мл 1М CH ₃ COONH ₄ , pH=7, 1 ч при нормальных условиях
Кислоторастворимая	20 мл 1М CH ₃ COONH ₄ , pH=5, 5 ч при нормальных условиях
Легкоокисляемая	20 мл 30 % H ₂ O ₂ , pH=4.2, 1.5-2 ч на песчаной бане
Восстанавливаемая	20 мл 2М NH ₂ OH·HCl в 25 % CH ₃ COOH, pH=2-3, 3 ч при 90°C
Трудноокисляемая	10 мл смеси 20 % HNO ₃ и 20 % H ₂ O ₂ , 1 ч на песчаной бане
Остаточная	Разложение минеральными кислотами HF, HNO ₃ , HClO ₄ , HCl

Содержания золота в растворах определялись методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) с пламенной атомизацией проб на спектрометре Perkin-Elmer 3030В (США) и с электротермической атомизацией проб на фотометре Solar М6 фирмы Thermo Electron Corporation (США). Аналит экстрагировался и определялся в органической фазе.

2. Результаты и их обсуждение

Полученные результаты распределения золота в однокомпонентных модельных веществах по фракциям ступенчатого выщелачивания представлены на рис. 1.

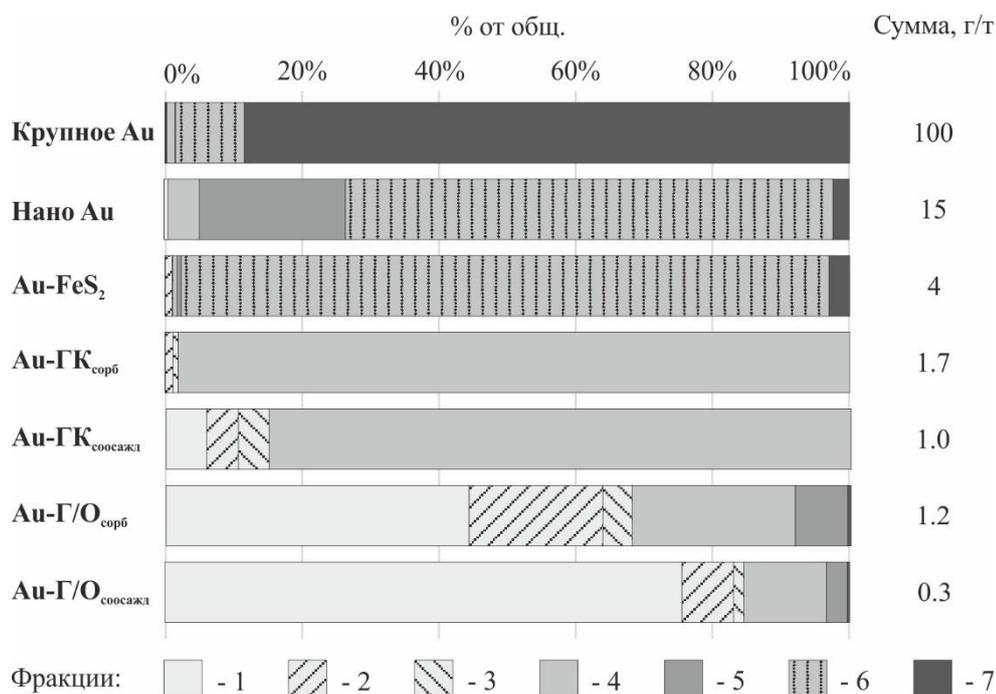


Рис. 1. Распределение золота по фракциям ступенчатого выщелачивания в модельных однокомпонентных веществах. Условные обозначения: 1- водорастворимая, 2 – ионообменная, 3 – кислоторастворимая, 4 – легкоокисляемая, 5 – восстанавливаемая, 6 – трудноокисляемая, 7 – остаточная

Крупное самородное золото выщелачивается преимущественно в остаточной фракции (до 90%), до 10% выщелачивается реагентами с сильными окислительными свойствами в трудноокисляемую фракцию, до 1% в легкоокисляемую фракцию. Доля самородного золота, выщелачиваемого в других фракциях (водорастворимой, ионообменной, кислоторастворимой, восстанавливаемой) крайне мала.

Наноразмерное самородное золото ведет себя при ступенчатом выщелачивании иначе, чем крупное: большая часть выщелачивается в трудноокисляемую фракцию (до 71%), до 5% выщелачивается в легкоокисляемую фракцию, до 2.4% в остаточной. Высокая доля золота обнаружена в восстанавливаемой фракции (до 21%). Доля водорастворимых, ионообменных и кислоторастворимых форм крайне мала.

«Невидимое» золото в сульфидах выщелачивается преимущественно в трудноокисляемую фракцию (до 95%), часть остается в последней фракции (до 3%). Доля форм во фракциях с 1 по 5 крайне мала.

Золото, связанное с гуминовыми кислотами, полностью выщелачивается в легкоокисляемую фракцию вместе с органическим веществом: до 98% в случае сорбированного на гуминовые кислоты золота и до 85% в случае соосажденного с гуминовыми кислотами золота. Следует отметить, что в Au-содержащие гуминовые кислоты, полученные путем соосаждения, содержат высокую долю мобильных форм золота (до 6% водорастворимых форм, до 5% ионообменных форм, до 4% кислоторастворимых форм). Доля мобильных форм золота в случае Au-содержащих гуминовых кислот, полученных путем сорбции, незначительна.

Абсолютно неожиданные результаты дало выщелачивание свежеприготовленных Au-содержащих соединений Fe (III). Непосредственно в восстанавливаемую фракцию, в которую выщелачиваются соединения железа, приходится незначительная доля золота: до 8% для гидроксидов, на которые золото сорбировалось, и до 4% для гидроксидов, которые соосажились совместно с золотом. При выщелачивании Au-содержащих оксидов/гидроксидов большая часть золота приходится на мобильные формы: доля водорастворимых форм для Au-Г/О_{сorb} и для Au-Г/О_{соосажд} составляет 44% и 75.5% соответственно, доля ионообменных форм – 20 и 7.5% соответственно, доля кислоторастворимых – 4 и 1.5% соответственно; су-

щественна доля в легкоокисляемой фракции 28 и 12% соответственно. Менее 0.5% золота выщелачивается после восстанавливаемой фракции, что явно свидетельствует о том, что в процессе выщелачивания происходит повторная сорбция золота на остаточное твердое вещество.

Результаты экспериментов с использованием однокомпонентных модельных веществ позволили установить некоторые особенности и закономерности поведения золота при ступенчатом выщелачивании:

(1) Мобильные формы золота, извлекаемые в водорастворимую, ионообменную и кислоторастворимую фракции, вероятнее всего, являются исходными водными комплексами золота, зафиксированными на твердом веществе в неизменном виде, то есть сорбированное золото некоторое время существует в виде исходных комплексов, способных к дальнейшей иммобилизации. При наличии органического вещества возможно образование мобильных форм золота, которые представлены комплексами с органическими лигандами.

(2) Предполагалось, что самородное золото извлекается в остаточную фракцию, однако это не подтвердилось. Как показывают эксперименты, самородное золото частично извлекается в легкоокисляемую фракцию, и практически полностью в трудноокисляемую. Степень извлечения в определенную фракцию зависит от размеров самородных частиц: наноразмерное золото частично извлекается в легкоокисляемую фракцию и полностью в трудноокисляемую, крупное самородное золото частично извлекается в трудноокисляемую, полностью в остаточную. Не исключено, что преимущественное извлечение в остаточную фракцию крупного золота связано с его высокими валовыми содержаниями.

(3) Совместно с самородным в легкоокисляемую фракцию извлекается золото, связанное с органическим веществом, в восстанавливаемую – золото, связанное с соединениями Fe (III), трудноокисляемую – золото в сульфидах. На данный момент разделить самородные формы золота от связанных с определенным типом вещества не представляется возможным.

(4) Отказ от использования фильтров при отделении получаемых фракций от твердого вещества неизбежно ведет к тому, что при декантации растворов некоторое количество взвеси попадает в пробирку вместе с раствором. Это приводит к неконтролируемому искажению результатов ступенчатого выщелачивания, но ошибка всё же достаточно мала. Это особенно важно учитывать для корректной оценки доли мобильных форм золота – водорастворимой, ионообменной и кислоторастворимой.

(5) Оценить степень повторной сорбции золота на остаточное твердое вещество крайне сложно, однако на основании экспериментов с применением гуминовых кислот и оксидов/гидроксидов Fe можно предположить, что в образцах, в которых отсутствует углеродистое вещество, в частности в форме гуминовых кислот, процессы повторной сорбции незначительны.

Заключение

Полученные экспериментальным путем предварительные данные по поведению различных форм золота в процессе ступенчатого выщелачивания уже позволяют лучше интерпретировать те данные, которые получаются для реальных, природных объектов. Так, например, высокая доля мобильных форм золота, характерных для органосодержащих образцов Урского хвостохранилища [15], связана прежде всего десорбцией исходных водных тиосульфатных комплексов Au из органического вещества и соединений Fe и, в меньшей степени, растворением органических комплексов с Au. Несомненно, данное исследование должно быть продолжено.

Библиографический список

1. Reith F. Supergene gold transformation: Secondary and nano-particulate gold from southern New Zealand / F. Reith, L. Stewart, S. A. Wakelin, F. Reith // *Chemical Geology*. – 2012. – Т. 320. – С. 32–45.

2. Supergene gold transformation: Biogenic secondary and nano-particulate gold from arid Australia / L. Fairbrother [et al.] // *Chemical Geology*. – 2012. – Т. 320. – С. 17–31.
3. Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов / В. Л. Таусон [и др.] // *Геология и геофизика*. – 2014. – Т. 55. – № 2. – С. 350–369.
4. Gold speciation and transport in geological fluids: Insights from experiments and physical-chemical modelling / G. S. Pokrovski [et al.] // *Geological Society, London, Special Publications*. – 2014. – Т. 402. – №. 1. – С. 9–70.
5. Method development for speciation analysis of nanoparticle and ionic forms of gold in biological samples by high performance liquid chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry / J. Malejko [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*. – 2018. – Т. 142. – С. 1–7.
6. Franze B. Fast separation, characterization, and speciation of gold and silver nanoparticles and their ionic counterparts with micellar electrokinetic chromatography coupled to ICP-MS / B. Franze, C. Engelhard // *Analytical chemistry*. – 2014. – Т. 86. – №. 12. – С. 5713–5720.
7. Terashima S. Fractional determination of gold in twenty six geological reference materials by sequential extraction with graphite furnace atomic absorption spectrometry / S. Terashima, M. Taniguchi // *Geostandards and Geo-analytical Research*. – 2000. – Т. 24. – №. 1. – С. 7–17.
8. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 1: Migration in water flow / I. N. Myagkaya [et al.] // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2016. – Т. 160. – С. 16–30.
9. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 2: Reprecipitation on natural peat / I. N. Myagkaya [et al.] // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2016. – Т. 165. – С. 8–22.
10. Redistribution of elements between wastes and organic-bearing material in the dispersion train of gold-bearing sulfide tailings: Part I. Geochemistry and mineralogy / B. Y. Saryg-Ool [et al.] // *Science of The Total Environment*. – 2017. – Т. 581. – С. 460–471.
11. Linoleic acid isomerization over mesoporous carbon supported gold catalysts / O. A. Simakova [et al.] // *Catalysis Today*. – 2010. – Т. 150. – №. 1–2. – С. 32–36.
12. Тагиров Б. Р. Исследование структурно-химического состояния «невидимого» золота в сульфидных рудах с помощью спектральных методов / Б. Р. Тагиров, А. Л. Тригуб, К. О. Квашнина, Д. А. Чареев, А. А. Ширяев, М. С. Никольский, Ю. П. Диков, М. И. Булев // Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования. Всероссийская конференция, посвященная 85-летию ИГЕМ РАН. Москва, 25-27 ноября 2015 г. Материалы докладов. – М. : ИГЕМ РАН, 2015. – 336 с.
13. Geochemical and mineralogical zoning of high-sulfide mine-waste at the Berikul mine-site, Kemerovo region, Russia / N. V. Sidenko [et al.] // *The Canadian Mineralogist*. – 2005. – Т. 43. – №. 4. – С. 1141–1156.
14. Федотов П. С. Статические и динамические методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях / П. С. Федотов, Б. Я. Спиваков // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77. – №. 7. – С. 690–703.
15. Формы нахождения элементов в вертикальном разрезе потока рассеяния сульфидсодержащего хвостохранилища / Б. Ю. Сарыг-оол [и др.] // *Вопросы естествознания*. – 2015. – № 3(7). – С. 140–143.



УДК 552.331:540.4

А. С. Тарасюк^{^1}

ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА СИЕНИТОВ САЙБАРСКОГО МАССИВА *

Аннотация. В статье приведены петрологические и геохимические данные по ордовикским сиенитам Сайбарского массива центральной части Минусинского прогиба Алтае-Саянской складчатой области. Главную роль в образовании пород играли кристаллизационная дифференциация и контаминация вмещающих пород в краевой части массива.

Ключевые слова: кристаллизационная дифференциация, контаминация, сиениты, Сайбарский массив.

Об авторах:

^{^1} Аспирант, инженер-исследователь, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: anton_tarasyuk_89@mail.ru.

* Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН. Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.129.1.5 (№ 0350-2016-0030).

A. S. Tarasyuk

GEOCHEMICAL COMPOSITION OF SYENITES OF THE SAIBAR MASSIF

Abstract. *The paper provides petrological and geochemical data of Ordovician syenites of the Saibar massif located in the center of the Minusinsk trough hosted by the Altay-Sayansk folded area. The rocks were formed due to crystallization differentiation and contamination of hosting rocks in the marginal part of the massif.*

Keywords: *crystallization differentiation, contamination, syenites, Saibar massif.*

Введение

Многообразие сиенитов и щелочных сиенитов указывает на их принадлежность к различным геологическим обстановкам. Среди существующих моделей хочется выделить три группы, заслуживающие наибольшего внимания: 1) кристаллизационная дифференциация базальтовой магмы повышенной щелочности; 2) ассимиляция магмой вмещающих пород; 3) смешение основных и кислых магм с последующей дифференциацией гибридных расплавов. Как правило, для образования сиенитов из щелочных комплексов характерна длительная дифференциация и многофазность [1]. Сайбарский массив, напротив, отличается одностадийностью, в условиях относительно быстрой кристаллизации. В данной работе рассматриваются механизмы формирования щелочных сиенитов, и на основе геологических и геохимических данных предлагается модель образования данного массива.

1. Геологическое строение массива

Сайбарский массив расположен в Сыда-Ербинской впадине Минусинского прогиба Алтае-Саянской складчатой области (рис. 1). Вместе с Сайбарским массивом в пределах прогиба распространены ряд схожих массивов, которые сложены сиенит-гранитными интрузиями. Эти интрузии, наряду с вулканитами, представленные трахибазальт-трахит-трахириолитовой серией, образуют единую вулcano-плутоническую ассоциацию [2]. В течение длительного времени эти породы относились к кембрию или девону. Относительно недавно трудами ряда исследователей был выделен ордовикский этап магматизма. Благодаря А. Г. Рублеву (1992, 1995, 1999) были получены K-Ar, Rb-Sr, U-Pb изотопные данные, свидетельствующие об ордовикском возрасте вулканитов и их интрузивных аналогов [3]. В последующем А. Э. Изох получил U-Pb изотопные датировки по циркону из сиенитов самого Сайбарского массива, который составил 457 млн. лет, что соответствует позднему ордовику [4].

Щелочные породы Сайбарского массива впервые были описаны А. Г. Вологдиным в 1923 году. Массив представляет собой несколько вытянутый в субмеридиальном направлении хребет. Он залегает среди кембрийских карбонатно-сланцевых и вулканогенно-осадочных отложений быскарской серии, с которыми нет достоверно-установленных контактов [5, 6]. Массив сложен тремя типами пород: щелочными сиенитами, нефелиновыми сиенитами и граносиенитами. Исследователи расходятся во мнениях относительно последовательности образования пород массива. Одни относили нефелиновые сиениты к дайке, прорывающей вмещающие щелочные сиениты, другие, считали их ксенолитами в сиенитах [7, 8,

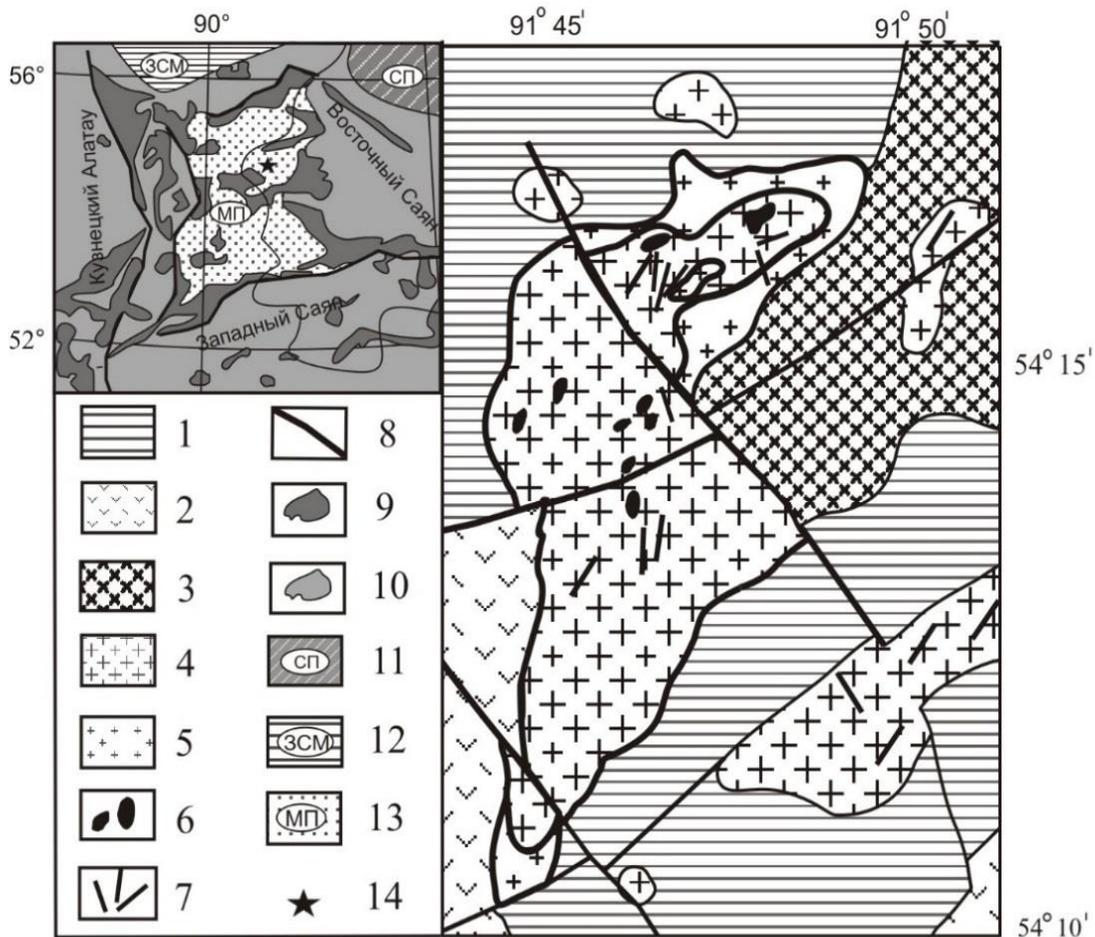


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Сайбарского массива (составлена (Косо-руков, 1981) с учетом материалов Г. М. Саранчиной, Э. Е. Федорова, И. В. Лучицкого с упрощениями авторов);

1 - 3 – доордовикские породы: 1 – терригено-осадочные отложения, 2 – вулканы и туфы, подвергнутые зеленокаменным изменениям, 3 – диориты; 4 – 6 – сиениты Сайбарского массива: 4 – щелочные, 5 – кварцевые, 6 – щелочные нефелиновые; 7 – дайки микро-долеритов и микросиенитов; 8 – тектонические нарушения. На врезке: 9 – осадочно-вулканогенные комплексы быскарской серии ($D_1 - D_{2ef}$); 10 – каледонские геологические комплексы; 11 – Сибирская платформа; 12 – Западно-Сибирская мигасинеклиза; 13 – Минусинский прогиб; 14 – Сайбарский массив вне масштаба

9]. Граносиениты, по мнению некоторых исследователей, слагают секущие тела, которые иногда выходят за пределы массива и контактируют непосредственно с вмещающими породами, подвергая их слабому ороговикованию и скарнированию [10].

2. Минералого-петрографические характеристики

Щелочные сиениты, занимающие около 90 % площади массива представлены средне- или крупнозернистыми породами. Они состоят в основном из калинатрового полевого шпата интенсивно альбитизированного, а также небольшого количества щелочных темноцветных минералов (эгирин-авгит, арфведсонит), которые интенсивно разрушены и замещены рудным агрегатом (магнетит, лимонит). Акцессорные минералы представлены магнетитом, титаномагнетитом, сфеном и апатитом.

Нефелиновые сиениты представляют собой плотные породы темно-серого цвета. В составе основной массы преобладают щелочной полевой шпат интенсивно альбитизированный – около 50%, и длинопризматические до игольчатых выделения эгирина и щелочного амфибола. Кристаллы пироксена и амфибола нередко ориентированы субпараллельно и часто плавно огибают фенокристаллы полевого шпата. Нефелин встречается в породе в виде ксеноморфных выделений в составе основной массы, при этом он интенсивно замещен агрегатом вторичных минералов - шпреуштейном бурого цвета и либнеритом. Граносиениты и отличаются от щелочных сиенитов появлением ксеноморфного кварца (до 20 %) в интерстициях между кристаллами ортоклаза. Эти плотные розово-красные породы связаны со щелочными сиенитами постепенными переходами, но также формируют мелкие секущие тела с эндоконтактной зоной закалки.

3. Геохимическая характеристика пород

Составы нефелиновых сиенитов, щелочных сиенитов и граносиенитов по содержанию SiO_2 укладываются в диапазон 54-62, 62-67 и 68-70 мас. % соответственно. Сумма щелочей в нефелиновых сиенитах составляет 12-14 мас. %. В щелочных сиенитах и граносиенитах сумма щелочей близка – 9-11 мас. % (рис. 2а). Все три типа пород соответствуют калиево-натриевой серии ($2 > \text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 1$). В нефелиновых сиенитах содержание некоторых петрогенных окислов выше, чем в граносиенитах, за исключением P_2O_5 . Мы видим накопление TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 и Na_2O (рис. 2б-е). Это свидетельствует о происхождении нефелиновых сиенитов путем фракционирования. Концентрации TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 и Na_2O вместе с P_2O_5 в граносиенитах тоже высоки, хоть и уступают нефелиновым сиенитам, что не исключает происхождения граносиенитов тем же путем.

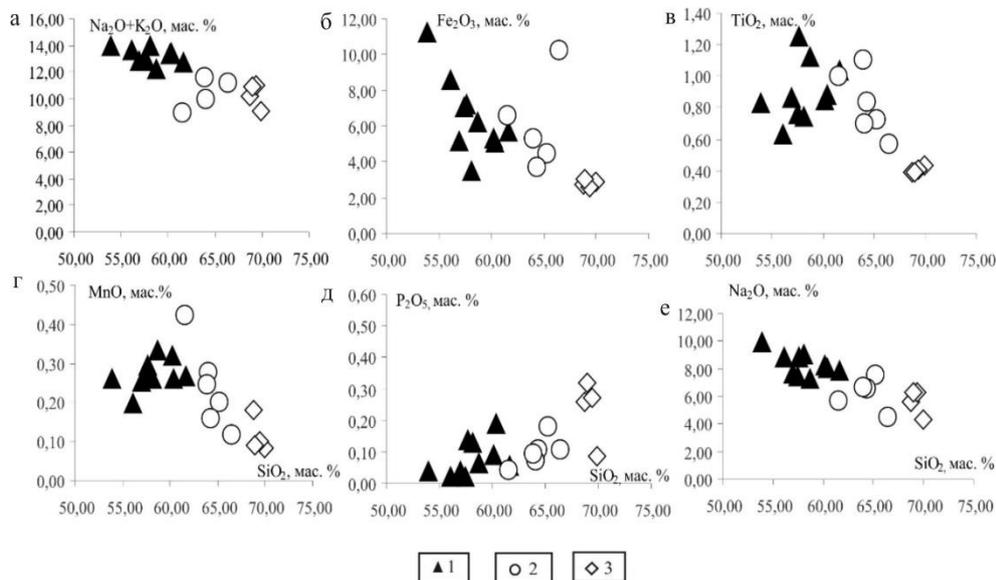


Рис. 2. Распределение петрогенных окислов относительно SiO_2 в нефелиновых сиенитах (1), щелочных сиенитах (2) и граносиенитах (3) в Сайбарском массиве

На спайдердиаграммах видно, что в нефелиновых сиенитах наблюдаются повышенные концентрации Rb, U, Th, Nb, Zr, Hf относительно континентальной коры. Пониженные значения у Ba, Sr, P (рис. 3а, б). Граносиениты по содержанию Zr и Hf, напротив, характеризуются минимальными показателями (рис. 3в, г). Щелочные сиениты по содержанию редких и редкоземельных элементов схожи с нефелиновыми сиенитами (рис. 3д, е). Все разновидности сиенитов обладают широкими вариациями суммы РЗЭ. Сумма LREE и MREE значительно преобладает над HREE.

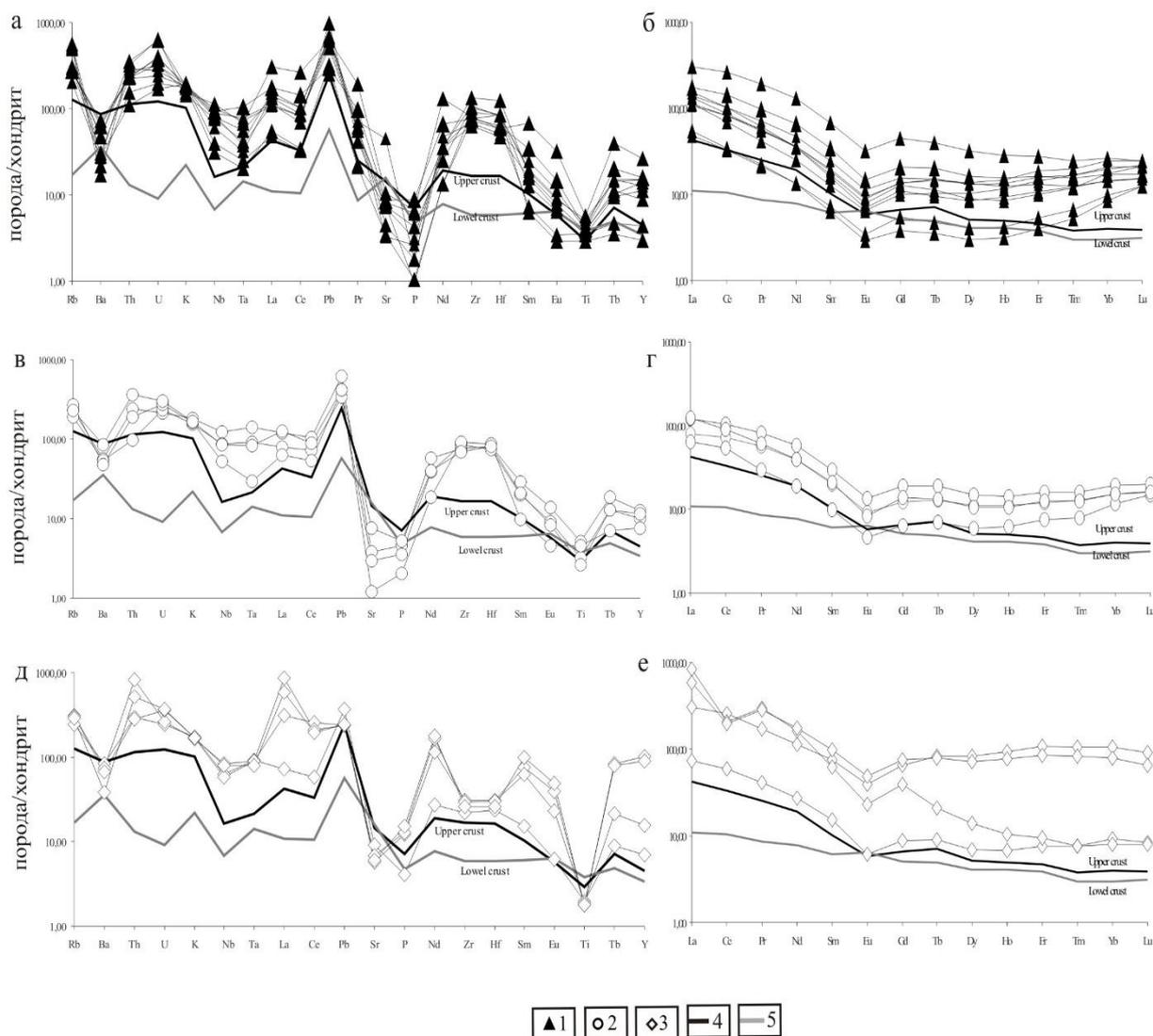


Рис. 3. Распределения редких и РЗЭ в нефелиновых сиенитах (1), щелочных сиенитах (2) и граносиенитах (3) Сайбарского массива, нормированных к хондриту по (San, McDonough, 1989) [11]. Uppercrust (4) и Lowelcrust (5) по (Rudnick, Gao, 2003) [12]

4. Характеристика пироксенов и изотопный состав кислорода

Химический состав пироксенов был получен с помощью электронно-зондового рентгено-спектального микроанализатора JXA8200 (JEOL Ltd, Япония) в ИГХ СО РАН. Были исследованы пироксены из нефелиновых сиенитов и граносиенитов.

Для автоматического пересчета составов на формульные единицы была использована программа WinPyrox. Исследуемые пироксены относятся к диопсид-геденбергит-эгириновой серии (рис. 4). В нефелиновых сиенитах составы пироксенов соответствуют эгириновому составу, в граносиенитах – эгирин-авгитовому. Эгирин по сравнению с эгирин-авгитом обогащен TiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O и обеднен CaO и Mg . Увеличение эгиринового компонента и преобладание Fe^{3+} над Fe^{2+} указывают на агапитовый характер пород, каковыми и являются нефелиновые сиениты Сайбарского массива. Коэффициент агапитности их равен значению 1–1,3. Таким образом мы получаем два тренда эволюции магм – агапитовый ($Ka_{gp} > 1$) и миаскитовый ($Ka_{gp} < 1$), к которому относятся щелочные сиениты и граносиениты.

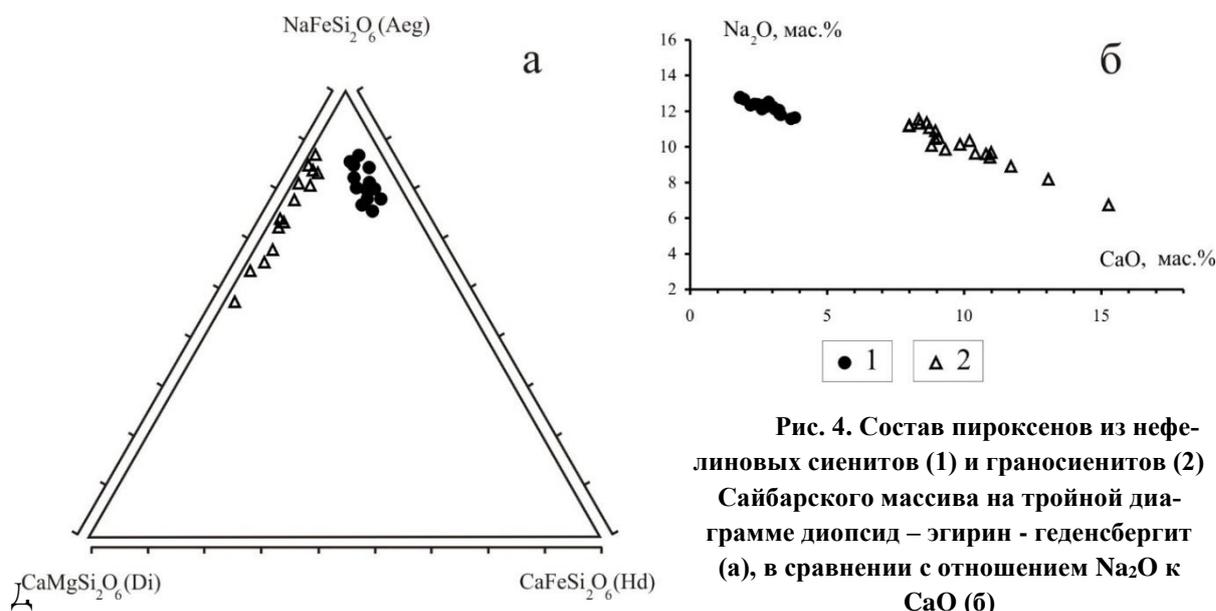


Рис. 4. Состав пироксенов из нефелиновых сиенитов (1) и граносиенитов (2) Сайбарского массива на тройной диаграмме диопсид – эгирин - геденбергит (а), в сравнении с отношением Na_2O к CaO (б)

ля
оце

нки состава источников плавления был изучен изотопный состав кислорода в полевых шпатах сиенитов Сайбарского массива общим весом 6 мг. Измерения проводились в Геологическом институте БНЦ СО РАН на газовом масс-спектрометре Finnigan MAT 253.

В полевых шпатах щелочных сиенитов и граносиенитов наблюдаются более высокие содержания тяжелого изотопа кислорода ($\delta^{18}O$ 9,3–10,6‰) по сравнению с нефелиновыми сиенитами ($\delta^{18}O$ 6,3–8,2‰) (рис. 5).

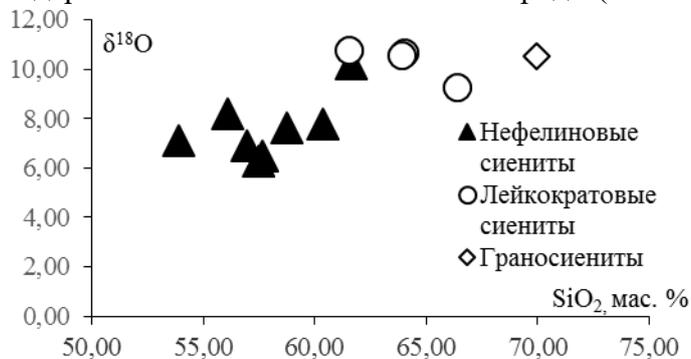


Рис. 5. Вариации изотопного состава кислорода в полевых шпатах пород Сайбарского массива в зависимости от содержания SiO_2 , мас. %

Закключение

Все породы Сайбарского массива несут в себе признаки кристаллизационной дифференциации как по геологическим, так и по петрохимическим показателям. Нефелиновые сиениты образовались при добавлении в область магмообразования щелочей. Коэффициент агапитности > 1 , накопление эгиринового минала, низкие содержания тяжелого изотопа кислорода говорят о мантийном генезисе этих пород. При образовании гра-

носиенитов процессы дифференциации сопровождались контаминацией вмещающих пород. Это подтверждается увеличением доли кальция в эгиринах и обогащении тяжелым изотопом кислорода калиево-натриевых полевых шпатов.

Библиографический список

1. Larsen L. M. Clinopyroxenes and coexisting mafic minerals from the alkaline Ilimaussaq intrusion / L. M. Larsen // J. Petrol. – 1976. – V. 17. – P. 258–290.
2. Перфилова О. Ю. Ордовикская вулканоплутоническая ассоциация в структурах горного обрамления Минусинских впадин / О. Ю. Перфилова, М. Л. Махлаев, С. Д. Сидорас. – Литосфера, 2004. – № 3. – С. 137–152.
3. Рублев А. Г. Ордовикский магматизм Восточного Саяна, Минусы и Кузнецкого Алатау / А. Г. Рублев, Ю. П. Шергина // Геология и полезные ископаемые Красноярского края и республики Хакасия. – Красноярск, 1996. – № 3. – С. 58–63.
4. Изох А. Э. Разнообразие кембро-ордовикских ультрабазит-базитовых ассоциаций Центрально-Азиатского складчатого пояса как отражение процессов взаимодействия плюма и литосферной мантии / А. Э. Изох, Р. А. Шелепаев, А. В. Лавренчук, Е. В. Бородина, В. В. Егорова, Е. А. Васюкова, Д. П. Гладкочуб // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы совещания. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2005. – В 2-х томах. – Т. 1. – С. 106–108.
5. Лучицкий И. В. Вулканизм и тектоника девонских впадин Минусинского межгорного прогиба / И. В. Лучицкий. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 276 с.
6. Федосеев Г. С. Интрузии гранитов и сиенитов восточного обрамления Сыдо-Ербинской и Южно-Минусинской впадин / Г. С. Федосеев, Г. В. Поляков // В кн.: Среднепалеозойские интрузии гранитов и сиенитов Кузнецкого Алатау и северо-западной части Восточного Саяна. – Новосибирск: Наука, 1974. – Вып. – 177. – С. 148–207.
7. Костюк В. П. К минералогии массива Сайбар (Восточный Саян) / В. П. Костюк, Э. С. Гулецкая // Геология и геофизика. – 1967. – № 7. – С. 43–50.
8. Саранчина Г. М. Щелочные породы массива Сайбар (Западная Сибирь, Красноярский край) / Г. М. Саранчина // Учёные записки ЛГУ. – 1940. – № 45. – 26 с.
9. Фёдоров Э. Е. К вопросу о сиенитовой интрузии Тубино-Сисимского района (Красноярский край) / Э. Е. Фёдоров // Материалы ВСЕГЕИ. Общ. серия. – Госгеоллиздат, 1948. – № 8. – С. 106–112.
10. Косоруков А. П. Девонский щелочно-сиенитовый комплекс Сыдо-Ербинской впадины и её горного обрамления / А. П. Косоруков // В кн.: Магматические комплексы складчатых областей юга Сибири. – Новосибирск: Наука, 1981. – Вып. 509. – С. 128–157.
11. Sun S. S. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes / S. S. Sun, W. F. McDonough // Magmatism in Ocean Basins. Geol. Soc. London Spec. Publ. – 1989. – V. 42. – P. 313–346.
12. Rudnick R. L. Composition of the continental crust / R. L. Rudnick, S. Gao; eds. K. K. Turekian, H. D. Holland // Treatise on geochemistry. The crust. – Elsevier-Pergamon, Oxford, 2003. – V. 3. – P. 1–64.



УДК 553.086:551.243

С. А. Устинов¹, В. А. Петров², В. В. Полуэктов³, В. Ю. Прокофьев⁴

РЕКОНСТРУКЦИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЙ СВЯЗИ МЕЖДУ ДЕФОРМАЦИЯМИ ГОРНЫХ ПОРОД И ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕССА

Аннотация. На основе сочетания специальной методики микроструктурного анализа, реализованной с помощью авторского программного модуля, интегрированного в ГИС, и микротермометрических исследований осуществлена реконструкция пространственно-временной связи между деформациями горных пород и физико-химическими параметрами гидротермального процесса на примере Мо-У месторождения Антей в Восточном Забайкалье.

Ключевые слова: специальная методика микроструктурного анализа, поле напряжений-деформаций, миграция флюидов, физико-химические условия рудообразования, гидротермальные месторождения

Об авторах:¹к.г.-м.н., научный сотрудник, ИГЕМ РАН, Москва, stevesa@mail.ru.²д.г.-м.н., чл.-корр. РАН, зам. директора, ИГЕМ РАН, Москва, vlad243@igem.ru.³научный сотрудник, ИГЕМ РАН, Москва, varol-52@mail.ru.⁴д.г.-м.н., ведущий научный сотрудник, ИГЕМ РАН, Москва, vpr@igem.ru.*S. A. Ustinov, V. A. Petrov, V. V. Poluektov, V. Yu. Prokof'ev***RECONSTRUCTION OF THE SPATIAL-TEMPORAL RELATIONSHIPS BETWEEN THE DEFORMATIONS OF ROCKS AND PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS OF THE HYDROTHERMAL PROCESS**

Abstract. *On the basis of a combination of the special technique of microstructural analysis realized by means of the author's program module integrated into GIS, and the microthermometric researches, the spatial-temporal relationships between rock deformations and physicochemical parameters of hydrothermal process on the example of the Antei Mo-U deposit in the Eastern Transbaikalia were reconstructed.*

Keywords: *special technique of microstructural analysis, stress-strain field, fluid migration, physical and chemical conditions of ore formation, hydrothermal deposits.*

Введение

Микроструктуры в горных породах, формирующиеся под действием определённого поля напряжений-деформаций, в значительной мере определяют как физические и деформационные свойства породы, так и физико-химические условия минералообразования [1, 4]. С точки зрения фундаментальных и прикладных аспектов геологической науки, одной из наиболее важных задач является реконструкция пространственно-временной связи между разновременными деформациями массивов горных пород и физико-химическими параметрами связанных с ними этапов гидротермального процесса. Один из путей решения этого вопроса – реконструкция динамики формирования деформационных микроструктур в зависимости от параметров поля напряжений-деформаций в сочетании с определением свойств палеофлюидов, которые фиксируются в микроструктурах как вторичные флюидные включения (ФВ). В связи с этим возникает необходимость разработки нового подхода к изучению микроструктур, оценки целого ряда их геометрических параметров, с возможностью сочетания результатов, полученных методами структурной геологии, микротермометрии и рамановской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, а также с привлечением данных по геодинамике и разрывной тектонике. Всё это позволит реконструировать пути и условия миграции потоков гидротермальных растворов, устанавливать хронологию флюидопроницаемости пород, восстанавливать этапы эволюции трещинно-порового пространства и количественно рассчитывать фильтрационные характеристики различных типов горных пород в палео- и современных условиях, определять динамику изменения термобарических и физико-химических условий рудообразования на различных этапах тектогенеза [6]. В представляемой работе на основе сочетания специальной методики микроструктурного анализа и методов анализа минерального вещества предложен подход к решению данной задачи.

1. Специальная методика микроструктурного анализа

Микроструктурный анализ в геологии применяется в основном для реконструкции полей напряжений и деформаций самого высокого ранга, которые действуют в пределах не-

больших объёмов минеральных агрегатов. Необходимым условием для реализации любой методики микроструктурного анализа является отбор ориентированных в пространстве образцов.

Главной задачей, решаемой с помощью традиционного микроструктурного анализа, является установление закономерностей пространственного распределения минералов на базе построения диаграмм ориентировок, обрабатываемых статистически на стереографических проекциях [3]. Однако главными проблемами классической методики микроструктурного анализа являются техническая сложность её проведения, необходимость в получении большого количества данных, а также сложность и неоднозначность интерпретации этих данных. Кроме того, данная методика не позволяет устанавливать связи между эпизодами деформаций горных пород и физико-химическими условиями протекания гидротермального процесса.

В последние годы в западной, преимущественно тектонофизической, литературе публикуются результаты изучения особенностей (морфогенетические параметры, минеральное выполнение, соотношение между собой) микрообъектов горных пород в контексте изменения тектонической обстановки. Установление последовательности образования трещин и микротрещин различных генераций даёт возможность наметить соответствующие фазы тектонических движений, а также определить пути и этапы поступления флюидов, в том числе рудоносных, в трещинно-поровое пространство. Используя эти наработки, авторами создана специальная методика микроструктурного анализа [10], направленная на выявление структурных особенностей линейных микрообъектов (микротрещин, разрывов, контактов минеральных зерен, включений, шлиров) в ориентированных шлифах. В сочетании с методами структурной геологии, определением свойств палеофлюидов, которые «запечатываются» в микроструктурах как вторичные флюидные включения, микротермометрии и рамановской спектроскопии этих вторичных включений, сканирующей электронной микроскопии минерального выполнения микроструктур, а также с привлечением данных по геодинамике и разрывной тектонике, специальная методика микроструктурного анализа значительно расширяет свои возможности. Самое важное, что на основе данной разработки появляется возможность установления физико-химических параметров, связанных с конкретным этапом деформаций горных пород в рамках единого гидротермального процесса.

Микроструктурное картирование и измерение геометрических параметров объектов проводится по двумерным цифровым фотографиям ориентированных шлифов, которые могут быть получены с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой. Авторами на основе ГИС-технологий было создано оригинальное модульное программное обеспечение (ПО), которое позволяет реализовать и автоматизировать решение задач специальной методики микроструктурного анализа и значительно сократить время измерения геометрических параметров микроструктур [8, 10].

2. Планарные системы флюидных включений

Свидетельства влияния палеопотока флюидов на вмещающую породу можно наблюдать не только на макро-, но и на микроуровне благодаря изучению микротрещин различных генераций и типов. Микротрещины в горных породах обычно рассматривают как «открытые», не заполненные вторичными минералами, и «минерализованные», которые заполнены, иногда частично, вторичными минералами или «вторичными» флюидными включениями. Под «вторичными» понимаются такие включения, которые образуются в течение какого-либо процесса, имевшего место после того, как кристаллизация минерала-хозяина была, по существу, завершена [13].

Присутствие на микроуровне заполненных или частично заполненных минерализацией трещин свидетельствует о проявлении процессов фильтрации флюидов в геологическом прошлом. Микротрещины, захватившие вторичные флюидные включения формируют отчетливо проявленные системы, являющиеся свидетельством того, что процесс прохождения

флюидов через матрицу горной породы был достаточно длительным [12] и протекал на фоне ориентированного стресса [11].

Данные системы в практике структурно-геологических исследований получили название «планарные системы флюидных включений» (ПСФВ) [11, 15]. ПСФВ очень хорошо визуально отличаются в шлифе от других типов микротрещин (рис. 1).

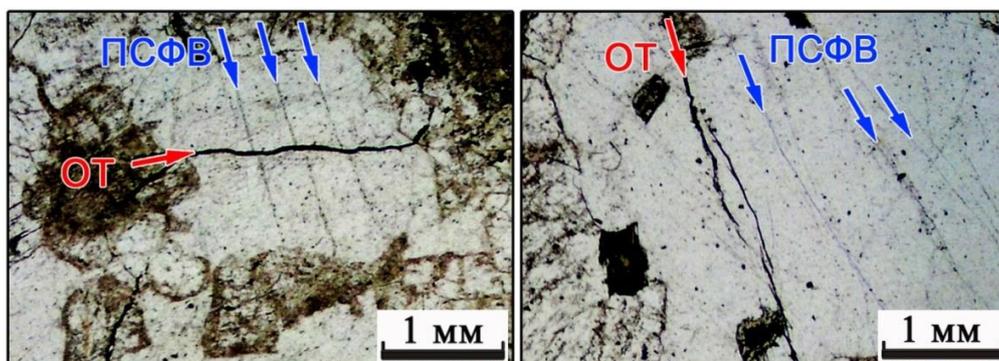


Рис. 1. Внешний облик различных генетических типов микротрещин в шлифах: открытые микротрещины (ОТ) (красные стрелки) или микротрещины, выполненные рудной минерализацией, и планарные системы флюидных включений (ПСФВ) (синие стрелки)

Благодаря тому, что ориентировка ПСФВ определяется вариациями параметров поля напряжений-деформаций [5], становится возможным использовать их в качестве структурных маркеров для воссоздания хронологии проницаемости пород, реконструкции геометрии путей миграции флюидов и установления динамики изменения термобарических и физико-химических условий на различных этапах деформации геологических тел.

Кристаллографические особенности минералов практически не сказываются на ориентировке ПСФВ [12], поэтому их сохранность в породах, и, следовательно, возможности изучения, как правило, высоки. Это особенно характерно для кварца, который демонстрирует наиболее соотносимую с геологическим временем скорость формирования включений [14].

3. Месторождение Антей

Образцы для измерения структурно-геометрических параметров ПСФВ в совокупности с микротермометрическим анализом вторичных флюидных включений для реконструкции физико-химических параметров отбирались авторами на молибден-урановом месторождении Антей. Оно расположено в юго-восточном Забайкалье в пределах Стрельцовской кальдеры, сформированной в процессе позднемезозойской тектономагматической активизации региона [2]. Жильно-штокверковые рудные тела локализованы в гранитном фундаменте кальдеры и являются наиболее глубоко залегающими объектами добычи в Стрельцовском рудном поле. Вмещающие породы представлены в основном биотитовыми и лейкократовыми гранитами, а также высоко- и низкотемпературными метасоматитами в рудоносных зонах, контролируемых системой субпараллельных разломов.

Ориентированные образцы для изучения параметров трещинного пространства отбирались, как по всей площади месторождения, так и по профилям. Профили располагались друг над другом на гипсометрических уровнях 9-го, 11-го и 14-го горизонтов месторождения, на глубинах от поверхности ~550, 670 и 850 м соответственно, по мере удаления от рудного разлома номер 13. Всего было отобрано 60 ориентированных образцов, представляющих все разновидности пород и их метасоматических преобразований, наблюдаемых на месторождении.

4. Результаты микроструктурного и микротермометрического анализов планарных систем флюидных включений

Для проведения микротермометрических исследований из отобранных образцов на 9-м, 11-м и 14-м горизонтах месторождения в соответствии с методикой изготавливались специальные шлифы, толщина которых составляла 0,3-0,5 мм. Шлифы были строго ориентированы в пространстве и поверхность каждого шлифа лежала в горизонтальной плоскости. На начальном этапе шлифы анализировались с помощью оптического микроскопа при различных увеличениях. В них изучались преимущественно зерна кварца на предмет наличия флюидных включений различного генезиса, а также флюидных включений, формирующих ПСФВ. В итоге были выделены участки кварцевых зерен, содержащих необходимые флюидные включения, для которых в дальнейшем, благодаря методам термобарогеохимии, возможно провести интерпретацию микротермометрических данных (температура, солевой состав водных растворов, плотность, концентрация, давление и т.д.).

В результате применения специальной методики микроструктурного анализа для каждой секции каждого шлифа были выявлены ориентировки ПСФВ [9], построены розы-диаграммы и на них стрелками показана приуроченность исследуемого флюидного включения к определенной генерации ПСФВ.

При визуальном изучении вторичных ФВ, приуроченных к микроструктурам, в кварце месторождения Антей были обнаружены включения двух типов: двухфазовые газопо-жидкие включения слабоминерализованных водных растворов и трехфазовые включения водно-солевых растворов с повышенной концентрацией углекислоты, причем последние достаточно редки. Установлено, что в составе растворов двухфазовых флюидных включений первого типа преобладали хлориды Na, K и Mg. Об этом свидетельствуют хлоридные эвтектики растворов включений в температурном интервале от -27 до -39°C . Полная гомогенизация флюидных включений происходит при температурах от 163 до 350°C , концентрация солей составляет от 1,5 до 9,8 мас. %-экв. NaCl. Плотность флюида $0,82-0,96 \text{ г/см}^3$.

Температуры гомогенизации первично-вторичных углекислотно-водных флюидных включений второго типа в кварце изменяются в интервале от 277 до 229°C . Концентрация солей в растворе флюидных включений этого типа составляет 8,1-4,9 мас. %-экв. NaCl. Концентрация углекислоты в рудообразующем флюиде достигала 3,4-2,4 моль/кг раствора, а метана – 0,7-0,5 моль/кг раствора. Плотность углекислотно-водного флюида $0,92-0,88 \text{ г/см}^3$. Судя по величине температуры эвтектики (от -36 до -34°C), в рудообразующих флюидах среди солей преобладали хлориды натрия и магния.

По результатам микротермометрических исследований ФВ для рассматриваемых горизонтов месторождения Антей были построены стандартные диаграммы «температура гомогенизации – солёность», но, что важно, на данных диаграммах также был отражен структурный параметр – ориентировка ПСФВ, к которым относятся исследуемые ФВ (рис.2).

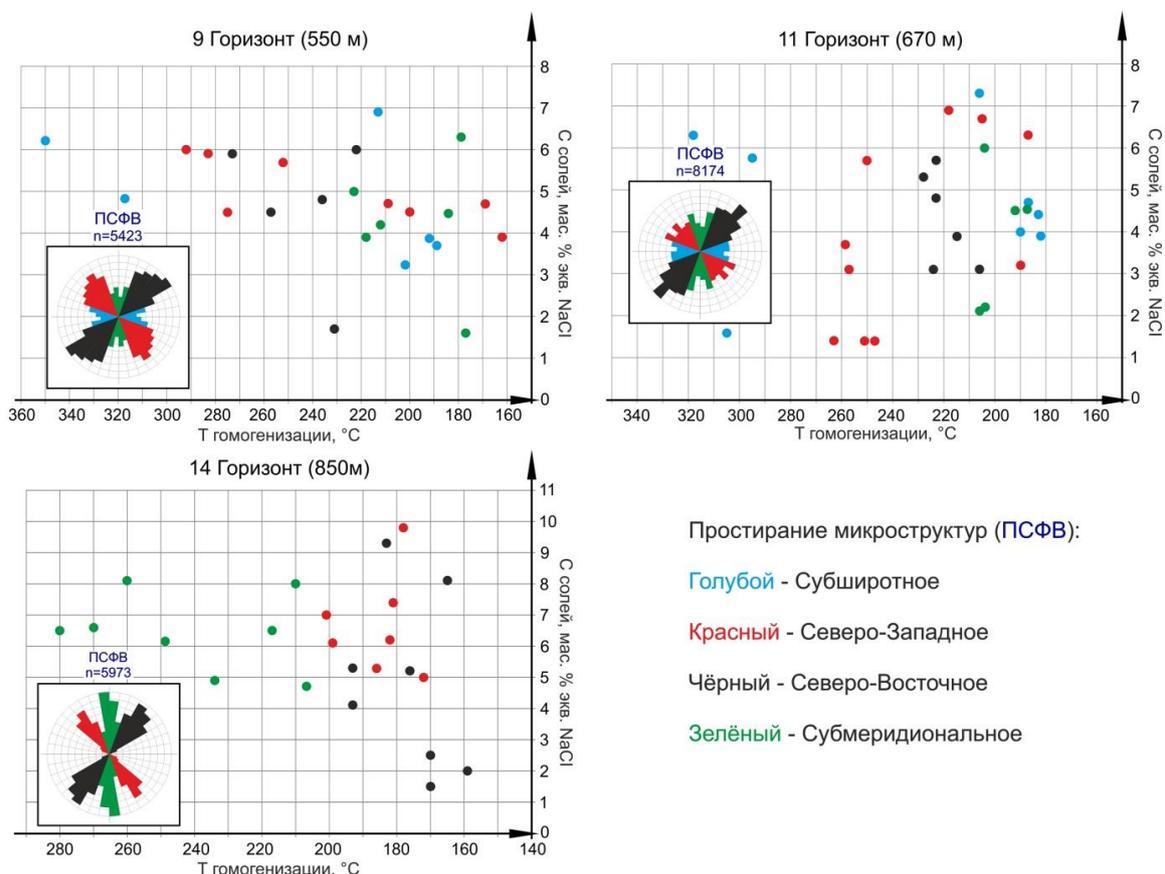


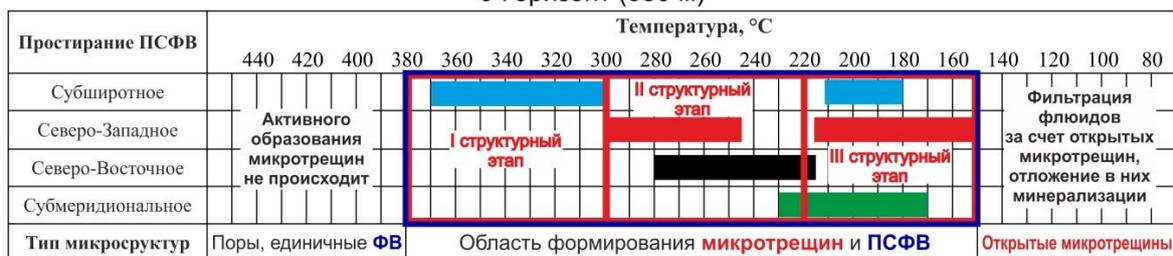
Рис. 2. Диаграммы «температура гомогенизации – концентрация солей» с обозначением принадлежности исследуемого ФВ к определённой генерации микротрещин по горизонтам месторождения Антей

На основе построенных диаграмм и изученных в отобранных образцах процессах метасоматического преобразования пород, широко проявленных на месторождении [7] воссоздана последовательность активизации микроструктур, участвовавших в процессе миграции флюидов, и связанных с ними физико-химических параметров (рис. 3). В верхних (9-й и 11-й горизонты) и нижних (14-й горизонт) частях месторождения выявлены различия в ориентировке микротрещин, которые являлись отражением действия различных полей напряжений-деформаций. Скорее всего, на вертикальном промежутке между 11-м и 14-м горизонтами месторождения существовала условная граница структурного несогласия, разделяющая два структурных этажа. Все полученные результаты позволили создать модель развития флюидопроводящих микроструктур месторождения Антей. Условно в длительной истории формирования месторождения по результатам проведённых исследований было выявлено три основных наиболее важных структурных этапа (рис. 3).

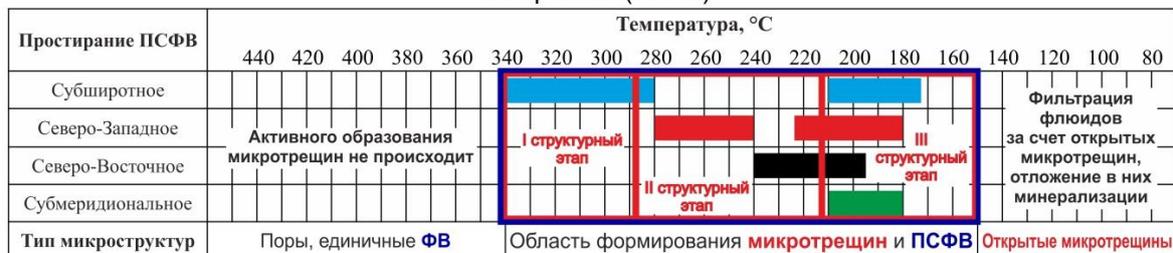
Выводы

В процессе миграции флюидов микроструктурные факторы неразрывно связаны с физико-химическими параметрами гидротермального процесса. Для установления данной связи в одном образце необходимо воспользоваться различными методами, результаты которых возможно рассматривать в совокупности с результатами специальной методики микроструктурного анализа. Благодаря использованию методов микротермометрии вторичных флюидных включений, формирующих планарные системы, появляется возможность реконструкции последовательности активного развития микроструктур и установления физико-химических параметров на определённом этапе эволюции поля напряжений-деформаций.

9 Горизонт (550 м)



11 Горизонт (670 м)



14 Горизонт (850 м)

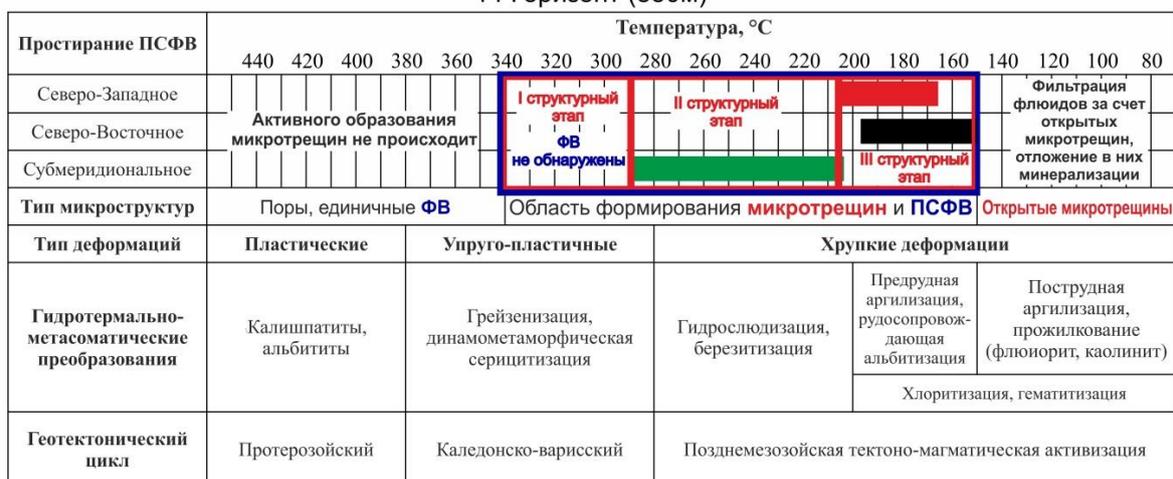


Рис. 3. Последовательность формирования ПСФВ с учётом гидротермально-метасоматических процессов, зафиксированных на месторождении Антей, в рамках геотектонических циклов и типов деформаций

На основе результатов работы дополнены представления о механизмах протекания процессов уранового рудообразования во флюидно-магматических системах вулканических построек областей мезозойской тектономагматической активизации, что позволит создать более точную модель формирования месторождений.

По мнению авторов, дальнейшие исследования должны быть ориентированы на сопоставление полученных микроструктурных данных с данными о вещественном составе вмещающих пород, метасоматитов и руд. Это поможет выявить вероятные петрологические причины формирования обнаруженных микроструктурных неоднородностей. Кроме того, дополнительно может быть проведён анализ флюидных включений, формирующих планарные системы, с помощью Рамановской спектроскопии, что позволит установить температуру, давление, солёность, содержание H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2 и, таким образом, получить дополнительную информацию по физико-химическим параметрам гидротермального процесса.

Работа выполнена в рамках базовой темы № 0136-2018-0017 государственного задания ИГЕМ РАН «Тектонодинамические и физико-химические условия мобилизации, переноса и отложения урана при формировании основных промышленно-генетических типов урановых месторождений»

Библиографический список

1. Елисеев Н.А. Структурная петрология. Л.: Изд-во Ленинградского Государственного ордена Ленина Университета им. А.А. Жданова, 1953. – 309 с.
2. Ищукова Л.П., Игошин Ю.А., Авдеев Б.В. и др. Геология Урулунгуевского рудного района и молибден-урановых месторождений Стрельцовского рудного поля. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. – 529 с.
3. Лукин Л.И., Чернышев В.Ф., Кушнарв И.П. Микроструктурный анализ. М.: Наука, 1965. – 124 с.
4. Николаев П.Н. Методика тектонодинамического анализа. М.: Недра, 1992. – 295 с.
5. Петров В.А. Тектонофизические и структурно-петрофизические индикаторы процессов миграции флюидов в разломных зонах и методы их изучения // Современная тектонофизика: Методы и результаты. В 2-х т. М.: ИФЗ РАН, 2011. – Т. 2 – С. 94-108.
6. Петров В.А., Устинов С.А., Полуэктов В.В., Прокофьев В.Ю. Реконструкция путей и условий миграции рудоносных гидротермальных растворов: структурно-геологический и термобарогеохимический подход // Вестник РФФИ. – 2013. – № 1. – С. 27-33.
7. Полуэктов В.В., Петров В.А., Прокофьев В.Ю., Устинов С.А., Андреева О.В., Щукин С.И. Этапы метаморфических, метасоматических и деформационных преобразований флюидопроводящих пород Стрельцовой кальдеры, ЮВ Забайкалье // Материалы четырнадцатой международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». – М.: ИГЕМ РАН. 2013. – С. 261-264.
8. Устинов С.А. Влияние неоднородности поля напряжений-деформаций на миграцию флюидов в разломных зонах (на примере месторождения Антей, Юго-Восточное Забайкалье): Диссертация на соискание степени канд. геол.-минер. наук. – М.: ИГЕМ РАН, 2016. – 183 с.
9. Устинов С.А., Петров В.А., Полуэктов В.В. Использование планарных систем флюидных включений в структурно-геологических исследованиях гидротермальных месторождений (на примере месторождения Антей) // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – № 1. – 2014. – С. 36-41.
10. Устинов С.А., Петров В.А. Применение ГИС-технологий для микроструктурного анализа в геологии // Геоинформатика. – 2015. – № 2. – С. 33-46.
11. Boullier A.M. Fluid inclusions: tectonic indicators // J. Struct. Geol. – 1999. – № 21. – P. 1229-1235.
12. Lespinasse M. Are fluid inclusion planes useful in structural geology? // J. Struct. Geol. – 1999. – № 21. – P. 1237-1243.
13. Roedder E. Fluid Inclusions // Reviews in Mineralogy. – 1984. – № 12. – 644 p.
14. Smith D.L., Evans B. Diffusional crack healing in quartz // J. Geophys. Res. – 1984. – № 89. – P. 4125-4135.
15. Tuttle O.F. Structural petrology of planes of liquid inclusions // Journal of Geology. – 1949. – № 57. – P. 331-356.



УДК 553.04

А. А. Соловьев¹

ПРИМЕНЕНИЕ ГГИС MICROMINE ГЕОМЕТРИЗАЦИИ И АНАЛИЗА ТОЧНОСТИ ПОДСЧЁТА ЗАПАСОВ (НА ПРИМЕРЕ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ОЖЕРЕЛЬЕ»)

Аннотация. В статье описана методика применения ГГИС Micromine при обработке геологоразведочных данных по предлагаемому автором способу разведки сложноструктурных месторождений парно сближенными скважинами. На основании многовариантного моделирования произведено сравнение эффективности предлагаемого способа с традиционной разведкой одиночными скважинами.

Ключевые слова: ГИС, моделирование, парно сближенные скважины, геометризация, подсчёт запасов.

Об авторах:

¹ Аспирант кафедры маркшейдерского дела и геодезии ИРНИТУ, научный руководитель - профессор, д.т.н. В. И. Снетков; Иркутск; dagor-nuin-giliat@yandex.ru

A.A. Solov'ev

APPLICATION OF GIS MICROMINE GEOMETRIZATION AND ANALYSIS OF ACCURACY OF CALCULATION OF RESERVES (ON THE EXAMPLE OF THE GOLDEN FIELD «NECKLACE»)

Annotation. The article describes the method of application of the GIS Micromine in the processing of geological exploration data on the method of reconnaissance of complex-structured deposits for pairs of proximal wells. On the basis of multivariate modeling, the efficiency of the proposed method is compared with conventional exploration by single wells.

Key words: GIS, modeling, pairwise close boreholes, geometrization, calculation of reserves.

Введение

Сокращение разведанных запасов россыпного золота привело к повышению заинтересованности в промышленном освоении месторождений коренного типа. Месторождения эти в большинстве своём характеризуются сложной морфологией и крайне неравномерным, вплоть до гнездового, распределением полезного компонента. Исключением в этом плане не является и Ленский золоторудный район [1,2] и, в частности, золоторудное месторождение «Ожерелье» [3]. Зачастую геологоразведочной информации, полученной традиционными методами, оказывается недостаточно для обеспечения приемлемой точности геометризации и подсчёта запасов подобных месторождений. Известно множество случаев не подтверждения при эксплуатации рассчитанных средних содержаний, приводящих подчас к остановке производства и банкротству горнодобывающих компаний [4].

В таких условиях требуется разработка качественно новых методов разведки, позволяющих получать более качественную информацию о строении сложноструктурных месторождений и сводящих к минимуму экономические риски, связанные с их разработкой.

Методика обработки данных по парно сближенным скважинам

Ранее нами было высказано предложение применять для разведки сложноструктурных золоторудных месторождений сети парно сближенных скважин [5]. В отличие от традиционных разведочных сетей одиночных скважин, данный метод позволяет охарактеризовать условный минимальный объём недр не одним набором данных, а двумя. Избыточность информации в данном случае открывает разнообразные возможности как в плане оценки достоверности опробования, так и в плане применения математических методов для уменьшения влияния случайных факторов на конечные результаты.

Неизбежно встаёт вопрос о способах обработки подобных данных. Суть метода заключается в описании двумя скважинами одного участка недр, следовательно, оба набора данных по этим скважинам необходимо так или иначе свести к одному. Сделать это можно разными способами. Например, одна из скважин может быть принята за основную, к которой будет осуществляться привязка контура рудного тела, вторая же скважина в этом случае послужит для корректировки положения контура. Принцип корректировки может быть различным: обеспечение максимального объёма рудного тела, максимальная надёжность (оконтуривание по участку перекрытия рудных интервалов обеих скважин в паре), или усреднение положения контура по двум скважинам.

В рамках данной статьи рассмотрим альтернативный способ решения этой задачи. Заключается он в моделировании усреднённой скважины, занимающей центральное положение

относительно первичных скважин. Содержания полезного компонента для новой скважины рассчитываются через усреднение пар проб, расположенных на одном гипсометрическом уровне.

Моделирование усреднённых скважин производилось на базе ГГИС Micromine с производством некоторых расчётных операций в MS Excel. В принципе, инструменты табличных расчётов Micromine позволяют в данном случае обойтись и без применения дополнительных программ.

В первую очередь в Micromine создаётся база данных первичных сдвоенных скважин. Затем рассчитываются пространственные координаты верхних точек проб. Таким образом траектории скважин переводятся в точечный вид. Координата первой точки соответствует устью скважины.

Следующий этап – импорт информации в MS Excel для расчёта усреднённых содержаний и координат траекторий моделируемых скважин. На этом этапе особую важность приобретает проверка соответствия высотных отметок соответствующих пар проб по сдвоенным скважинам. Длины проб не всегда одинаковы и этот фактор необходимо скорректировать, чтобы данные не усреднялись со смещением. Сходное негативное влияние оказывает и разница в высотных отметках устьев сдвоенных скважин. Корректируются выявленные несоответствия путём ручной разбивки проблемных интервалов или автоматического расчёта композитных проб по заданной длине.

Структура интервалов опробования и высотные отметки берётся от скважины с меньшей длиной. В результате получаем таблицы, содержащие названия новых скважин, интервалы «от» и «до», усреднённое содержание и плановые координаты, высотные отметки. Эти данные возвращаются в ГГИС Micromine для дальнейших расчётов.

Стоит уточнить, что база данных Micromine в данном случае включает в себя три таблицы и если две из них, таблицу интервалов с содержаниями золота и таблицу координат устьев, мы уже можем сформировать для усреднённых скважин, то данных для таблицы инклинометрии у нас пока нет. То есть они есть, но представлены в точечной форме, когда как программе требуется выражение траекторий скважин в форме глубин, азимутов и углов падения. К счастью, программа Micromine располагает функцией «создать файлы устьев и инклинометрии», которая автоматически пересчитывает данные в нужную форму. При этом файл координат создаётся автоматически. Однако в него нужно внести некоторые коррективы. Напомним, что координаты были вычислены по верхним точкам проб. Следовательно глубины скважин в таблице координат рассчитываются программой без учёта последнего интервала опробования. Также некоторую погрешность вносит непараллельность траекторий первичных скважин. В результате глубины скважин в данной таблице получаются отличными от глубин по данным интервального файла опробования. Эту погрешность необходимо исправить путём замены данных, как показано на рис.1. В файл инклинометрии коррективы можно не вносить, так как программа автоматически достраивает финальный отрезок траектории скважины до максимальной глубины.

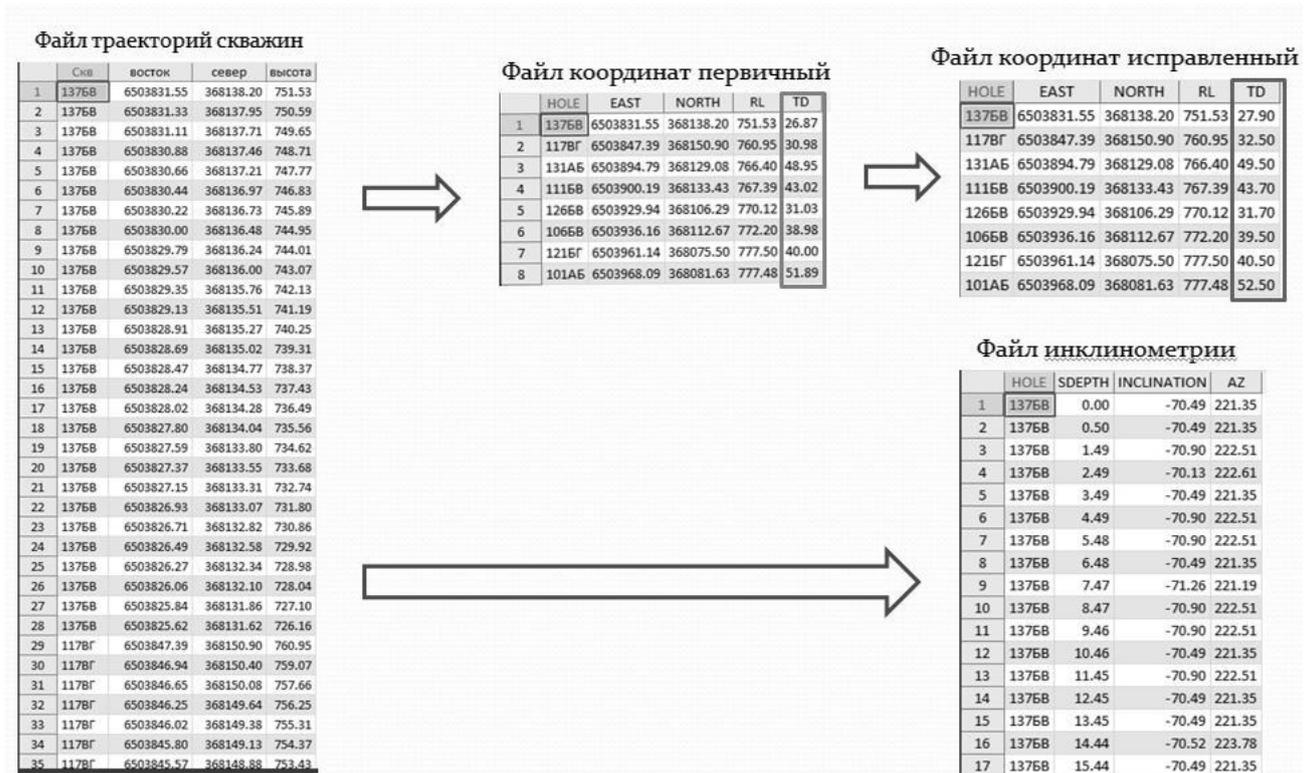


Рис.1. Преобразование данных траекторий скважин и корректировка файла координат

Наконец, три полученные таблицы объединяются в базу данных (или добавляются в существующую). После этого смоделированные усреднённые скважины могут в полной мере участвовать в дальнейших расчётах.

На рисунке 2 показаны несколько примеров систем сдвоенных и усреднённой скважин. Красным выделены рудные интервалы, рассчитанные при помощи встроенной функции Micromine «Композиты по содержаниям».

Отчётливо видно, что рудные интервалы по центральной усреднённой скважине в большинстве случаев имеют наибольшую мощность и характеризуются меньшей прерывистостью.

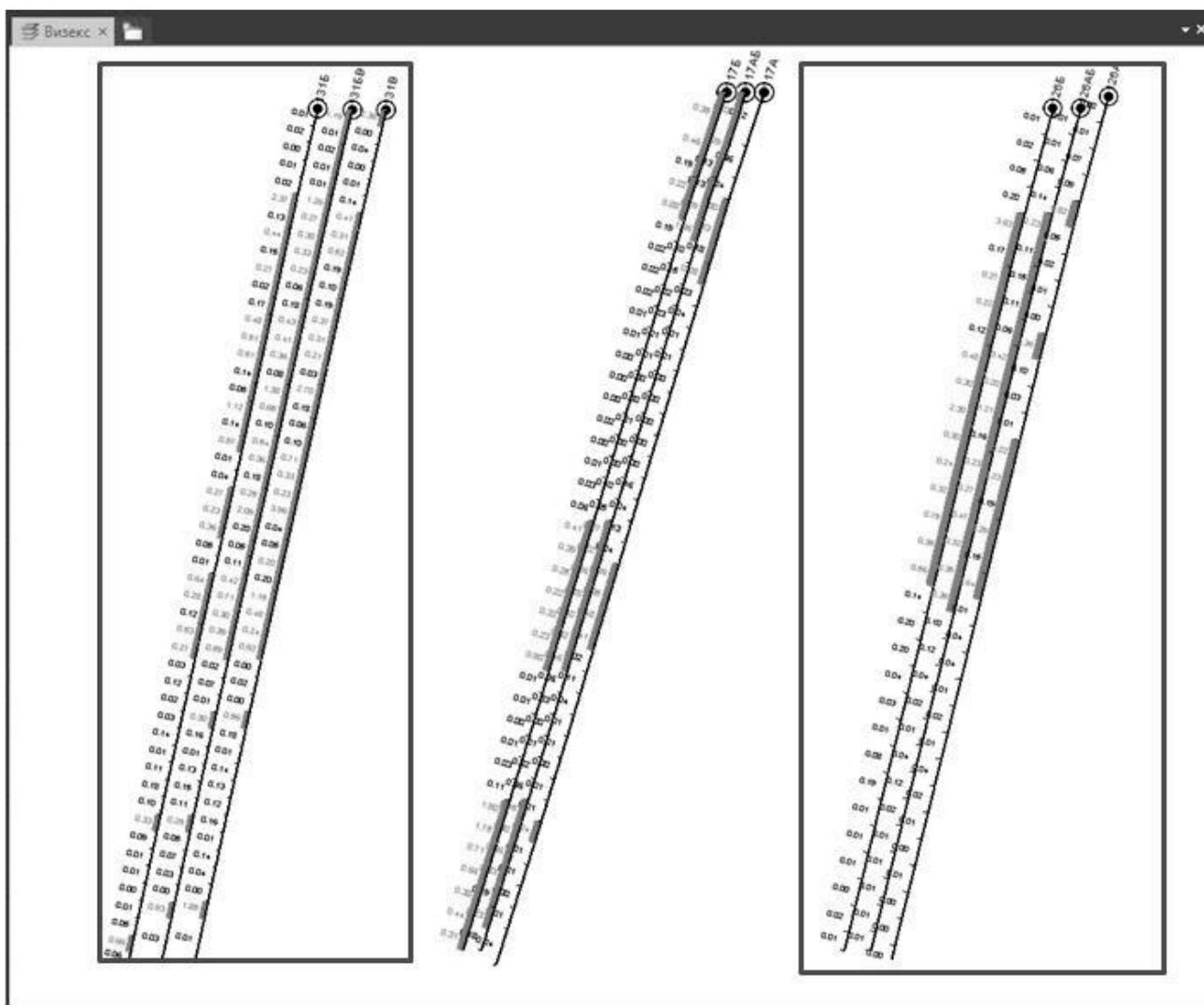


Рис.2. Системы исходных парно сближенных и центральной усреднённой скважин. Вид в разрезе

Сравнение методов

Проверить эффективность предложенной методики можно при помощи сравнения запасов полезного компонента, посчитанных по одиночным и усреднённым скважинам.

На участке детализации золоторудного месторождения «Ожерелье» было пробурено 9 кустов по пять скважин в каждом, расположенных конвертом (рис.3). При расстоянии между скважинами в кусте порядка 2-3 метров любую из их парных комбинаций можно считать парно сближенными скважинами и, соответственно, смоделировать на их основе усреднённую скважину по методике, представленной выше.

Большое количество возможных комбинаций пар скважин в пределах куста даёт возможность для многовариантных расчётов, повышающих статистическую значимость результатов. В данном случае для расчётов были выбраны 8 кустов скважин, образующие 4 пары и, соответственно, 4 сечения рудной зоны. Плановые границы расчётного участка фиксированные и определены полигоном, по которому производится обрезка всех построенных каркасных моделей рудных тел.

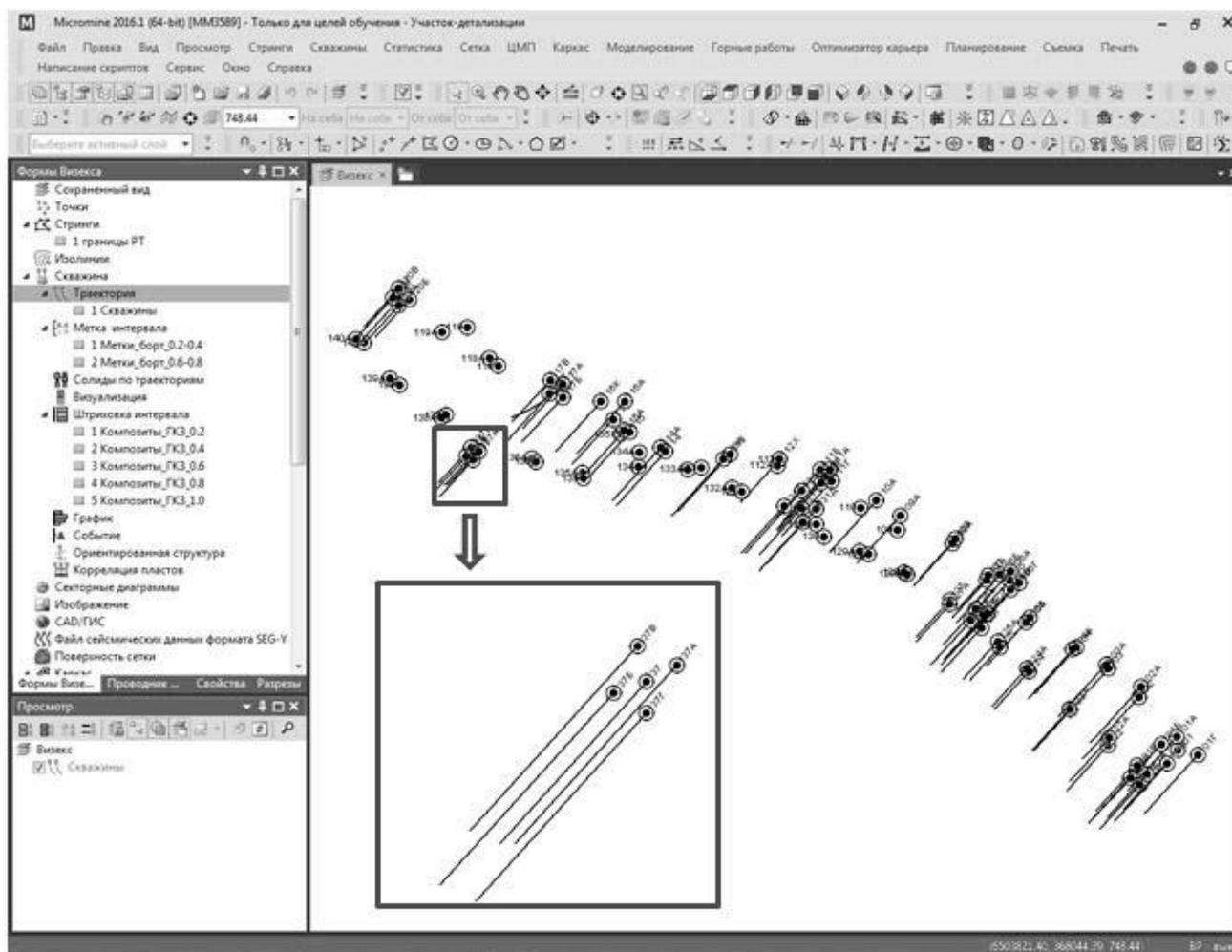


Рис.3. План разведочных выработок участка детализации месторождения «Ожерелье»

На первом этапе производилась геометризация и подсчёт запасов по одиночным скважинам, используя по одной скважине из каждого куста. В результате были получены пять вариантов запасов. Затем тот же процесс был повторён для пяти комбинаций усреднённых скважин. Для отслеживания влияния на результат кондиционных показателей, вычисления были проведены для различных вариантов бортового содержания – 0,2, 0,4 и 0,6 г/т. Результаты представлены в табл. 1

Таблица 1

Варианты подсчёта запасов по одиночным и усреднённым скважинам

Бортовое содержание 0.2 г/т								
№	По одиночным скважинам				По усреднённым скважинам			
	V, м3	C, г/т	Au, кг	К.вар, %	V, м3	C, г/т	Au, кг	К.вар, %
1	92696	0.81	188.15	41	90244	0.62	140.33	35
2	73431	0.68	124.75	51	105187	0.58	152.99	36
3	97572	0.51	123.11	34	106140	0.43	114.79	37
4	98586	0.79	195.06	43	124345	0.56	173.64	36
5	101563	1.40	353.73	81	110855	0.63	175.42	35
Среднее	92770	0.84	196.96	50	107354	0.56	151.43	36
СКО	11272	0.34	93.98	18.4	12246	0.08	25.18	0.8

Продолжение таблицы 1

Бортовое содержание 0.4 г/т								
По одиночным скважинам					По усреднённым скважинам			

№	V, м3	C, г/т	Au, кг	К.вар, %	V, м3	C, г/т	Au, кг	К.вар, %
1	38055	1.25	117.83	32	32474	1.37	111.71	63
2	27030	1.75	119.45	119	36718	1.09	100.51	36
3	25252	0.94	59.39	40	38573	0.88	84.70	24
4	27570	1.68	114.59	50	49128	0.93	113.90	36
5	39010	2.49	246.41	62	39073	1.25	122.88	41
Среднее	31383	1.62	131.53	61	39193	1.10	106.74	40
СКО	6591	0.59	68.96	34.5	6131	0.21	14.67	14.3
Бортовое содержание 0.6 г/т								
	По одиночным скважинам				По усреднённым скважинам			
№	V, м3	C, г/т	Au, кг	К.вар, %	V, м3	C, г/т	Au, кг	К.вар, %
1	20163	2.51	112.3	83	11862	2.62	66.60	98
2	10423	3.15	71.20	110	14532	2.06	68.60	82
3	10270	1.74	42.60	31	15870	1.4	54.00	46
4	16426	2.71	102.10	62	12390	1.87	50.90	62
5	26506	4.55	286.00	79	17945	2.02	82.70	46
Среднее	16758	2.93	122.84	73	14520	1.99	64.56	67
СКО	6873	1.04	95.22	29.1	2508	0.44	12.72	22.9

Применение усреднённых скважин даёт достаточно интересный эффект. Как средние содержания, так и средние запасы золота при расчёте по сдвоенным скважинам получились численно меньше, нежели чем при использовании единичных скважин. При этом стандартное отклонение данных параметров понижается в 2-8 раз, что свидетельствует о весьма существенном росте надёжности результатов, полученных при использовании метода усреднённых скважин. Данные тенденции усугубляются с увеличением значения бортового содержания (рис. 4).

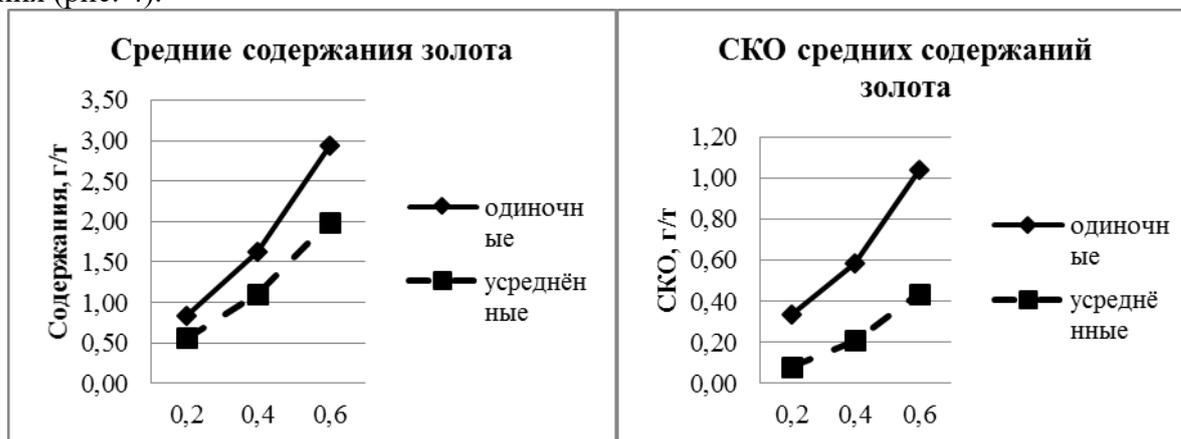


Рис. 4. Динамика изменения средних содержаний золота и их среднеквадратических отклонений (СКО) в зависимости от бортового содержания

Таким образом моделирование выявило тенденцию к завышению средних содержаний и запасов полезного компонента при использовании сетей одиночных разведочных выработок на месторождениях с высокой дискретностью распределения оруденения.

Выводы

По итогам многовариантного моделирования и подсчёта запасов участка месторождения «Ожерелье» метод разведки парно сближенными скважинами продемонстрировал существенные преимущества в точности по сравнению с разведкой одиночными скважинами. Вы-

явлена тенденция к завышению среднего содержания и запасов золота при использовании одиночных скважин.

Библиографический список

1. Иванов А.И. Золотоносность Байкало-Патомской металлогенической провинции: Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук: специальность 25.00.11. –Москва, 2010. - 348с.
2. Иванов А.И., Агеев Ю.Л. Геохимические методы поисков золоторудных месторождений на закрытых территориях в условиях вечной мерзлоты /Разведка и охрана недр. –2008. –№ 4-5. –С. 103-108.
3. Иванов А.И. Месторождение «Ожерелье» новый тип коренных месторождений золота в Бодайбинском рудном районе /Известия Сиб. отделения секции наук о Земле РАЕН. –Иркутск: Изд-во ИрГТУ. –2008. Вып. 6. –С.14-26.
4. Кавчик Б.К. Неудачи в золотодобыче из-за неотхода среднего содержания и запасов (пополняемая подборка) . «Золотодобыча»
5. Соловьев А. А, Снетков В. И, Семёнова Е. С. О необходимости изменения методики разведки рудных зон золоторудных месторождений 3-4 групп сложности. /Известия Сиб. отделения секции наук о Земле РАЕН. Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – 2017. Т. 40. №1 –С.97-106.



УДК 533.4: 550

Н.В. Шептякова

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ РАЗЛИЧИЙ ПЕГМАТОИДНЫХ ГРАНИТОВ И ЛЕЙКОГРАНИТОВ КОЛЛИЗИОННОГО И ВНУТРИПЛИТНОГО ЭТАПОВ РАЗВИТИЯ МАГМАТИЗМА ОЛЬХОНСКОГО РЕГИОНА (ПРИБАЙКАЛЬЕ)

Аннотация: Работа посвящена исследованиям лейкогранитов, пегматоидных гранитов и пегматитов Ольхонского региона Прибайкалья, которые связаны с эволюцией коллизионного шаранурского комплекса, и их сравнению с редкометалльными пегматоидными гранитами и пегматитами, относящимися к внутриплитным образованиям. Эти пегматоидные граниты и пегматиты различаются по геохимическим характеристикам, что обусловлено их различной генетической природой и геодинамическими условиями формирования.

Ключевые слова: гранитоиды, пегматиты, коллизия, внутриплитный тектогенез

Об авторах:

Кандидат-геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Институт геохимии им. А.П. Виноградова, Иркутск; e-mail: gorlacheva@igc.irk.ru

N.V. Sheptyakova

GEOCHEMICAL INDICATORS OF DIFFERENCES OF PEGMATOID GRANITES AND LEICOGANITES OF COLLISIONAL AND INTRAPLATE STAGE OF DEVELOPMENT OF MAGMATISM OF THE OL'CHON REGION (BAIKAL AREA)

Abstract: This work devoted to the leucogranites, pegmatoid granites and pegmatites investigations of the Olkhon region (Baikal area) which related to the evolution of collisional sharanur complex and their comparison with

intraplate pegmatoid granites and pegmatites. These pegmatoid granites and pegmatites are differ by geochemical features that caused by their different genesis and geodynamic conditions.

Keywords: *granitoids, pegmatites, collision, intraplate tectogenesis*

В Ольхонском регионе Прибайкалья мигматиты, гранитогнейсы, граниты шаранурского комплекса, среднезернистые граниты массивов Ая, Саса и Сапшилан, а также граносиениты и кварцевые сиениты по возрасту, геологическим и геохимическим особенностям, а также характеру эволюции представляют ряд пород, формирующихся в процессе каледонского синколлизийонного гранитообразования (495–465 млн лет) [1, 2, 3, 9]. Исследования показали, что коллизийонный этап развития Ольхонского региона сменился внутриплитным тектогенезом, о чем свидетельствует появление редкометалльных пегматоидных гранитов различных геохимических типов [6]: амазонитовых пегматитов Li-F типа среди гранитоидов Аинского массива (Приольхонье) и пегматоидных гранитов с Be-минерализацией (о. Ольхон) (390±5 млн лет).



Рис. 1. Схема геологического строения Ольхонского региона (по [7], [8], с изменениями)

1 – граниты хайдайского комплекса; 2 – габбро озерского комплекса; 3 – гранитоиды шаранурского комплекса; 4 – граниты аинского комплекса; 5 – гнейсово-купольные зоны; 6 – пачки: мрамор-сланец-кварцит ольхонской серии; 7 – сланцы, мраморы и кварциты ангинской толщи; 8 – карбонатно-силикатные породы, амфиболиты, 9 – зоны сдвигов.

Аналитические методы

В течение последних лет проведено геологическое картирование ключевых участков развития различных гранитоидов (о. Ольхон) с представительным отбором образцов и геохимических проб на изучаемых объектах. Специальное внимание уделено представительному опробованию пород Аинского массива Приольхонья, по которым до сих пор отсутствовали прецизионные геохимические данные. Силикатные анализы выполнены классическим химическим методом (аналитик Г.А. Погудина) и РФА (аналитик А.Л. Финкельштейн) по стандартной методике с ошибкой 0.5—5.0 %; щелочные элементы определены методом фотометрии пламени с ошибкой 5—10 % Л.В. Алтуховой и И.М. Хмелевской; редкие и редкоземельные элементы (РЗЭ) анализированы методом ICP-MS Л.А. Чувашовой, Е.В. Смирновой ($\sigma \pm 5—10\%$) и О.В. Зарубиной с ошибкой 10—20 %. Аналитические исследования выполнены в ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

Гранитоиды шаранурского комплекса

На юго-западе о. Ольхон в районе бухты Колокольня (Южно-Ольхонский массив) (рис. 1) нами были закартированы различные по вещественному составу выходы гранитоидов, залегающие среди гнейсов, иногда переслаивающихся с мраморами и кристаллическими сланцами вмещающей толщи. В гнейсах фиксируется развитие близких им по составу жильобразных тел плагиогранитов и мигматитов, часто с гнейсовидной текстурой и нередко с по-

степенными переходами между указанными породами. Эти образования являются автохтонной фацией гранитного магматизма в пределах шаранурского комплекса. Однако наибольшее распространение здесь имеют нормальные биотитовые, либо амфибол-биотитовые, иногда порфириовидные граниты, образующие довольно крупные аллохтонные массивы вдоль юго-западного побережья о. Ольхон (главная разновидность гранитоидов шаранурского комплекса). Об их интрузивной природе свидетельствуют резкие контакты гранитов с породами вмещающей толщи, на границе с которыми отмечается проявление редких и небольших межпластовых тел мелкозернистых лейкогранитов, вероятно, являющихся поздними дифференциатами более крупных интрузий шаранурских гранитоидов.

Мелкозернистые лейкограниты Южно-Ольхонского массива являются высококалиевыми породами, которые относятся к серии нормальной щелочности. На спайдердиаграмме (рис. 2) видно, что лейкограниты характеризуются повышенными концентрациями Rb, Th, U, K и Pb относительно среднего состава континентальной коры, но более низкими – Li, Sn, Be, Nb, Ta, Zn, Cu, Sr, Nd, Yb, Y и летучих компонентов – B и F. В целом, данные породы попадают в поле K-Na гранитоидов шаранурского комплекса, отличаясь от них несколько повышенными содержаниями Rb и U, но заметно пониженной концентрацией Ta.

В районе пади Ташкиней нами изучались также пегматоидные жильные и шпировидные образования, которые встречаются среди гранитогнейсов и гранитов шаранурского комплекса. Эти пегматоидные породы по петрохимическим характеристикам сходны с составом мелкозернистых лейкогранитов шаранурского комплекса и относятся к серии нормальной щелочности с преобладанием K над Na. В целом, данный тип пород по большинству элементов тяготеет к среднему составу континентальной коры, и в свою очередь эти пегматоидные граниты попадают в поле K-Na гранитоидов шаранурского комплекса. Эти два типа пород, как поздние дифференциаты эволюции шаранурского комплекса, имеют геохимическое сходство с близкими спектрами распределения редких элементов (рис.2), за исключением Li, Nb, Ta, Yb и Y, которые понижены в мелкозернистых лейкогранитах п. Колокольня (Южно-Ольхонский массив) (табл. 1).

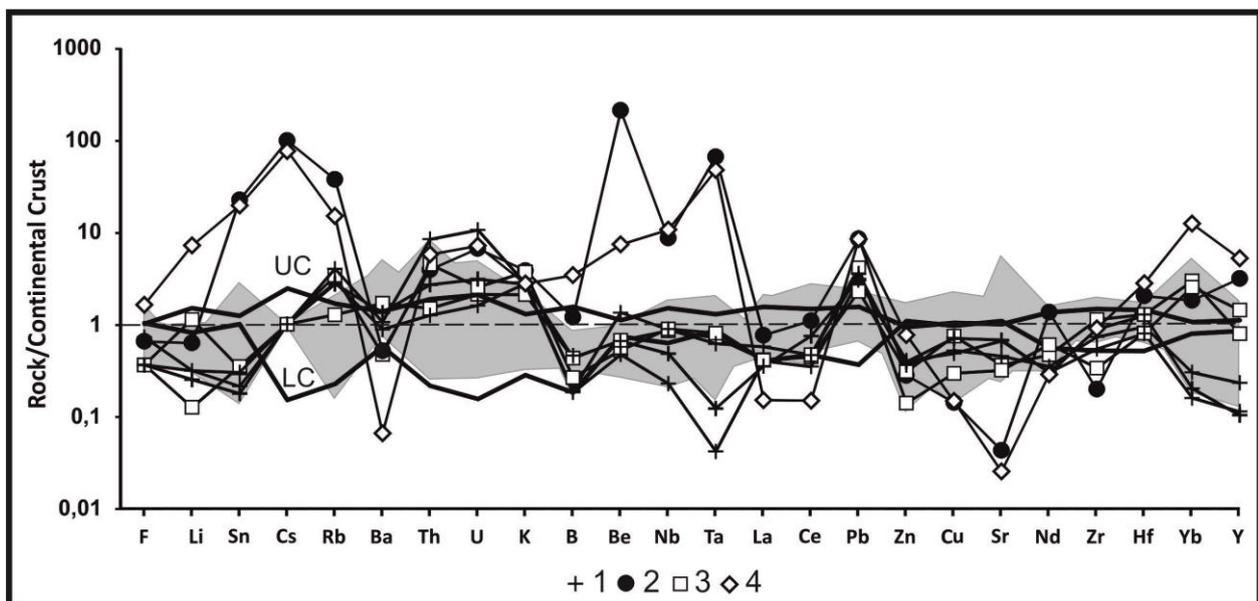


Рис. 2. Спайдердиаграммы распределения редких элементов в гранитоидах шаранурского комплекса, пегматитах и редкометалльных пегматоидных гранитах с Be-минерализацией и амазонитовых пегматитах Аинского массива Ольхонского региона.

1 – мелкозернистые лейкограниты шаранурского комплекса (Южно-Ольхонский массив, п. Колокольня, о. Ольхон); 2 - редкометалльные пегматоидные граниты с Be-минерализацией (п. Ташкиней, о. Ольхон) (средний состав); 3 – пегматиты (п. Ташкиней, о. Ольхон); 4 - амазонитовые пегматиты Аинского массива (средний состав). Серое поле на диаграмме – K-Na гранитоиды шаранурского комплекса. Средний состав континентальной коры по [10], UC – upper crust (верхняя кора), LC – low crust (нижняя кора).

Редкометалльные пегматиты

В Ольхонском регионе Прибайкалья, кроме гранитоидов шаранурского комплекса, при изучении многофазного Аинского массива выделен Аинский комплекс [4]. Судя по секциям интрузивным взаимоотношениям различных типов гранитов в Аинском массиве правомерно выделение трех интрузивных фаз: крупнозернистых биотитовых гранитов ранней фазы, средне- мелкозернистых лейкогранитов 2-й фазы и заключительной фазы жильных гранитов и пегматитов. Особое геологическое положение занимают в массиве редкие жилы редкометалльных амазонитовых пегматитов, которые могут быть не связаны с его формированием.

Исследования показали, что гранитоиды первой фазы аинского массива имеют близкий химический состав к К-Na гранитоидам шаранурского комплекса, отличаясь повышенными концентрациями Th, Ta, Li, и пониженными – Ba, La, F, Sr, а также отчетливо выраженным Eu-минимумом в распределении REE. Геохимические особенности различных фаз Аинского массива характеризуют процесс магматической дифференциации многофазной интрузии [5].

В ольхонской серии обнаружено пока единственное зональное с апофизами тело крупно- среднезернистых пегматоидных гранитов с бериллиевой минерализацией в его южной части в верховьях пади Ташкиней. Указанное жильное тело имеет протяженность до 200 м, а его мощность варьирует от первых метров до 20 м. Оно имеет субмеридиональное простирание и внедрилось, вероятно, по зоне разлома в породах гнейсо-сланцевой толщи. Структура пород меняется от мелко-среднезернистых лейкогранитов в эндоконтактной зоне до средне-крупнозернистых с гранофировыми срастаниями кварц-полевошпатового состава в центральной части жильного тела. В его южном окончании выявлен крупный шпир гигантозернистых пегматоидных гранитов, в которых наряду с полевыми шпатами и кварцем отмечаются скопления зерен рубиново-красного граната (до 0,5 см в диаметре), часто в ассоциации с биотитом, и агрегаты кристаллов берилла размером от 0,5-1 до 3-6 см. В полированных шлифах пегматоидных гранитов на микрозонде обнаружены монацит, циркон, ксенотим, касситерит, вольфрамит, тортвейтит, эвксенит и целая группа сложных титано-тантало-ниобатов, размерами 10-25 микрон с примесями U, Th, W, Sn и Sc [6].

Таблица 1

Химический состав мелкозернистых лейкогранитов, пегматитов и редкометалльных пегматоидных гранитов с Be-минерализацией п. Ташкиней (о. Ольхон) и амазонитовых пегматитов Аинского массива (Приольхонье)

Элементы	Шаранурский комплекс					Редкометалльные пегматиты	
	Мелкозернистые лейкограниты			Пегматоидные граниты		Пегматоидный гранит с Be	Амазонитовый пегматит
мас. %	шрн-70	шрн-80	шрн-81	шрн-163	шрн-177	среднее (7)	среднее (2)
SiO ₂	73,94	75,7	75,19	75,01	76,0	71,98	73,95
TiO ₂	0,07	0,11	0,07	0,05	0,11	0,06	0,03
Al ₂ O ₃	14,05	13,68	13,9	12,9	12,64	14,46	13,73
Fe ₂ O ₃	0,38	0,55	0,54	0,59	0,81	0,24	0,385
FeO	0,42	0,23	0,28	0,31	0,88	0,27	0,97
MnO	0,03	0,17	0,03	0,03	0,11	0,03	0,12
MgO	0,13	0,08	0,08	0,05	0,18	0,07	0,02
CaO	0,5	0,17	0,32	0,39	0,84	0,15	0,35
Na ₂ O	3,11	3,13	3,13	3,06	3,68	4,18	4,62
K ₂ O	6,02	5,92	6,02	6,67	3,79	7,17	4,99
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02

ППП	0,44	0,54	0,49	0,19	0,48	0,20	0,28
Сумма	99,13	100,15	100,06	100,05	100,03	100,13	99,46
Li, г/т	5	4	5	18	2	10,14	114,5
Rb	196	134	140	62	164	1831	735
Cs	2	2	2	2	2	197	152
Ba	480	610	400	768	214	234,1	29,7
Sr	144	216	211	115	101	13,6	8,05
Be	2,54	1,25	0,89	1,27	0,99	398	13,95
Sn	0,51	0,3	0,36	0,57	0,59	38	33
Pb	39	34	33	25	45	93	92,5
Zn	26	28	29	22	10	20	55
Cu	14	19	13	20	7,9	3,8	3,95
Y	4,38	1,95	2,14	15	27	59,4	98,5
Nb	7	3,83	1,81	6,8	7,1	69,1	85
Ta	0,43	0,085	0,029	0,5	0,56	46	33
Zr	96	117	71	148	44	26	119
Hf	3,48	4,56	2,93	4,72	2,96	7,5	10,3
Th	47	15	7	8,3	25	21,8	32,05
U	13,7	4,01	2,07	2,74	3,3	8,6	9,25
F	400	200	200	200	200	360	900

Примечание. Число в скобках – среднее (7) – количество проб.

Редкометалльные пегматоидные жильные граниты с Be-минерализацией обладают аномальными геохимическими особенностями, для них характерны минимумы концентраций Ba, а также высокозарядного элемента – Zr. Эти породы имеют низкие индикаторные отношения Zr/Hf и Ta/Nb, но в свою очередь они резко обогащены многими литофильными и высокозарядными элементами: Cs, Rb, Be, Ta, Nb, Sn, Y, но концентрации бора (2-28 г/т) и фтора (75-220 г/т) ниже кларка в континентальной коре (рис. 2, табл. 1). Однако, пегматоидные граниты имеют высокие концентрации Sc [6]. Возрастные данные (390±5 млн лет) и график редкоэлементного состава подтверждают, что более молодые по возрасту редкометалльные граниты не связаны с шаранурским гранитоидным комплексом, и, относятся уже к новому этапу внутриплитного тектогенеза.

Сравнительная геохимическая характеристика пегматитов и пегматоидных гранитов с Be-минерализацией свидетельствует о том, что эти породы имеют высокие концентрации Th, K и Pb, но низкие – Ba, фтора и бора. Совершенно иным характером распределения редких элементов обладают амазонитовые пегматиты, которые имеют максимальные концентрации Cs, Rb, Pb, Be, F, Ta, Sn, Li, Yb и Y, но минимальные – Ba, La, Nd, Zr и Sr (рис. 2, табл. 1). По этим характеристикам они относятся к Li-F геохимическому типу гранитов.

Геохимическое изучение редкометалльных аинских пегматитов и пегматоидных гранитов с Be-минерализацией (п. Ташкиной, о. Ольхон) показало, что для них характерны глубокие минимумы Ba, Sr и Zr, и они резко обогащены многими литофильными элементами: Cs, Rb, Be, Ta, Nb, Sn, Y (рис. 2, табл. 1). Вместе с тем, эти два типа редкометалльных пород различаются между собой по редкоэлементному составу. Сравнивая петрохимический и редкоэлементный состав амазонитовых пегматитов Аинского массива Приольхонья и пегматитов п. Ташкиной о. Ольхон, следует отметить, что эти породы являются породами нормальной щелочности, содержания калия в двух типах пород значительно варьирует от 3 до 7 мас. %, по редкоэлементному составу они резко различаются, имея лишь некоторые сходства – максимумы – Pb и Yb и глубокий минимум Ba.

Выводы

Пегматоидные граниты Прибайкалья, залегающие среди гранитоидов шаранурского комплекса, (п. Ташкиной, о. Ольхон) имеют значительное сходство по петрохимическим и

геохимическим характеристикам с мелкозернистыми лейкогранитами б. Колокольня. Вероятно, эти разновидности пород сформировались на стадии завершения магматической дифференциации гранитоидов шаранурского комплекса. Наряду с этим, в Ольхонском регионе выделяется два типа редкометалльных пегматоидных гранитов, относящихся к двум геохимическим типам – Li-F (амазонитовые пегматиты Аинского массива, Приольхонье) и Rb-Be-Nb-Sc (пегматоидные граниты с Be-минерализацией, п. Ташкиней, о. Ольхон), залегающие в ольхонской и ангинской толщах.

Таким образом, в Ольхонском регионе Прибайкалья развиты пегматоидные граниты и пегматиты, которые с одной стороны связаны с эволюцией коллизионного шаранурского комплекса, а с другой – имеют редкометалльную специализацию и относятся к более поздним внутриплитным образованиям. Эти пегматоидные граниты и пегматиты резко различаются по геохимическим характеристикам, что обусловлено их различной генетической природой и геодинамическими условиями формирования.

Исследования выполнены в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.129.1.3. (0350-2016-0029) и при финансовой поддержке РФФИ (Грант 15-05-02772)

Библиографический список

1. Антипин В.С., Горлачева Н.В., Макрыгина В.А. Геохимия раннепалеозойских гранитоидов Прибайкалья и их геодинамическая интерпретация (*хр. Хамар-Дабан, о. Ольхон*) / В.С. Антипин, Н.В. Горлачева, В.А. Макрыгина // Геология и геофизика. - 2014. - Т. 55. - № 2. - С. 228-243.
2. Владимиров А.Г., Волкова Н.И., Мехоношин А.С., Травин А.В., Владимиров В.Г., Хромых С.В., Юдин Д.С., Колотилина Т.Б. Геодинамическая модель ранних каледонид Ольхонского региона (Западное Прибайкалье) / А.Г. Владимиров, Н.И. Волкова, А.С. Мехоношин, А.В. Травин, В.Г. Владимиров, С.В. Хромых, Юдин Д.С., Т.Б. Колотилина // Доклады АН. - 2011. - Т. 436. - № 6. - С. 793-799.
3. Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Федоровский В.С., Мазукабзов А.М., Чо М., Чонг В., Ким Дж. Синметаморфические гранитоиды (~ 490 млн лет) – индикаторы аккреционной стадии в эволюции Ольхонского террейна (Западное Забайкалье) / Т.В. Донская, Д.П. Гладкочуб, В.С. Федоровский, А.М. Мазукабзов, М. Чо, В. Чонг, Дж. Ким // Геология и геофизика. - 2013. - Т. 54. - №10. - С. 1543-1561.
4. Иванов А.Н., Шмакин Б.М. Граниты и пегматиты Западного Забайкалья / А.Н. Шмакин, Б.М. Шмакин. - М.: Наука, 1980. – 218 с.
5. Куц Л.В., Шептякова Н.В. Сравнительная геохимия гранитоидов Ольхонского региона и особенности их генезиса (шаранурский и аинский комплексы) / Л.В. Куц, Н.В. Шептякова // Материалы Всероссийской конференции «Современные направления развития геохимии». – Иркутск: Изд-во «Оттиск» - 2017. – С. 62.
6. Макрыгина В.А., Антипин В.С., Суворова Л.Ф., Макагон В.М. Два геохимических типа редкометалльных пегматоидных гранитов Ольхонского региона Прибайкалья – переход к герцинской внутриплитной обстановке / В.А. Макрыгина, В.С. Антипин, Л.Ф. Суворова, В.М. Макагон // Материалы Всероссийской конференции «Современные направления развития геохимии». – Иркутск: Изд-во «Оттиск», 2017. – С. 63.
7. Павловский Е.В., Ескин А.С. Особенности состава и структуры архея Прибайкалья / Е.В. Павловский, А.С. Ескин. М.: Наука, 1964. 128 с.
8. Федоровский В.С. Геологическая карта Юго-западной части Ольхонского региона. Москва: ГИН РАН. 2004.
9. Шептякова Н.В., Антипин В.С., Куц Л.В. Коллизионные и внутриплитные палеозойские гранитоиды Прибайкалья: сравнительная геохимия и петрогенезис / Н.В. Шептякова, В.С. Антипин, Л.В. Куц // Геология и геофизика. - 2016. - Т. 57. - № 7. - С. 1307-1322.
10. Rudnick R. L., Gao S. Composition of the continental crust / R. L. Rudnick, S. Gao // Elsevier. - 2003. -Т. 3. - P. 1-64.