ВОПРОСЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Научный журнал

№ 3 (17)

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, Б $\Phi \bar{\mathbf{y}}$ 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.С. Андреева, С.А. Сасим</i> Особенности дифференциации расплавов мезозойских рифтогенных впадин восточного Забайкалья9
С. И. Астафьев, Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева, Б. Н. Баженов Пробоподготовка образцов почв и растений для химического анализа14
И.Т. Беркелиев, В.В. Аристов, В.А. Петров, Ю.С. Савчук Сравнительный анализ особенностей локализации оруденения месторождений Павлик и Бакырчик19
Е. А. Бондаревич, Н. Н. Коцюржинская Содержание некоторых макро- и микроэлементов в плодовых телах съедобных грибов из различных районов восточного Забайкалья
В.И. Вострецов, Ю.И. Тарасова, А.Е. Будяк Петрографо-минераграфическая характеристика пород рудной зоны месторождения Ыканское30
А.С. Грязнова, С. А. Силантьев, М. В. Портнягин, К. Хернле Петрография и геохимия плутонических пород центральной части хребта Ширшов (Берингово море)
А.С. Гусева, С. А. Устинов, В. А. Петров Пространственные закономерности локализа- ции радионуклидов на территории новой Москвы и их связь с неотектоническими структурами
А.Ю. Демонова, И. В. Брагин, Н. А. Харитонова, И.А. Тарасенко Химический и минеральный состав водовмещающих пород месторождения термальных вод Ходжа-обигарм (Памиро-Алайская горная система)
Э.Ю. Докучиц Силикатные породы чароитового комплекса Мурунского массива53 П.Г. Долгих, В. И. Полетаева Распределение биогенных элементов в воде р. Вихорева и вихоревского залива Усть-Илимского водохранилища при техногенном воздействии
А.А. Иванова, Л.Ф. Сырицо Геохимические предпосылки безрудности Тургинского массива амазонитовых гранитов в восточном Забайкалье
А.А. Кораблин, А. Н. Крук, А. Г. Сокол Экспериментальное исследование фазообразования в системе Fe-Fe ₃ C-Fe ₆ CN при давлении 7.8 ГПа и температуре 1150-1350°C
А. Е. Мальцев, Г. А. Леонова, М. В. Рубанов, Ю.И. Прейс, В. А. Бобров Экогеохимия голоценовых разрезов верховых болотбарабинской лесостепи Западной Сибири (Новосибирская область)
$A.\overline{\mathcal{A}}$. Мерзлякова, И.И. Подлипский Опыт применения интеграционной минеральноматричной технологии в переработке отсева смешанных бытовых отходов на полигоне
К.А. Коршак, И.И. Подлипский Эколого-геохимическая оценка водосборной площади и акватории озера Дудергофское. Литогеохимическая съемка
А.П. Ельмеева, И.И. Подлипский Результаты рекогносцировочного этапа эколого- геологической оценки золошлакоотвала Первомайской ТЭЦ (г. Санкт-Петербург) и принцип построения сети литогеохимической съемки в зоне воздействия100
H.О. Молчанова, Р.Ю.Шендрик Создание портативного гамма-спектрометра106

Т.Н. Мороз, Н. А. Пальчик, Л. В.Мирошниченко,В. П. Артамонов, С. В. Горяйнов Кристаллохимические особенности марганцевых минералов по данным колебательно
спектроскопии и дифрактометрии112
Г.Ю. Самойленко, Е.А. Бондаревич, Н.Н. Коцюржинская Н.Н. Мониторинг содержания
т. по. Самоиленко, Е.А. Воноаревич, П.П. Коцюржинская П.П. Мониторинг содсржания при статура в почвах и растительных объектах в условиях техногенного загряз-
<u> </u>
нения урбанизированной территории (на примере г. Чита)11
4.К. Семинский, К.Ж. Семинский Мониторинг физико-химических параметров подзем
ных вод южного Приангарья при проведении радио-метрических исследований120
В.А. Ситникова Тренды высотно-поясного распределения эколого-геохимических по
казателей природных сред на территории г. Горно-алтайска
В.Н. Степанец, А.Н Эйрих, Т.Г. Серых, Т.С. Папина Влияние стадии подготовки н
определение микроэлементов в пробах природных вод
Е.М. Турсуналиева Содержание и ореолы рассеяния ртути в листьях тополя в города
Сибири13
ФОРМА АВТОРСКОГО ДОГОВОРА109
ФОРМА АНКЕТЫ АВТОРОВ 110
ГРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЬИ

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 A4 (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 е-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 553.53(571.5)

Ю.С. Андреева¹, С.А. Сасим²

ОСОБЕННОСТИ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ РАСПЛАВОВ МЕЗОЗОЙ-СКИХ РИФТОГЕННЫХ ВПАДИН ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Аннотация. В статье рассмотрены особенности геологического строения позднеюрско-раннемеловых вулканитов Харанорской и Торейской рифтогенных впадин Восточного Забайкалья. Выявлена их классификационная принадлежность и показаны особенности дифференциации их расплавов на основе петрохимических данных. Сделаны выводы, что главным петрогенетическим процессом в формировании вулканитов рифтогенных впадин является фракционная кристаллизация.

Ключевые слова: Монголо-Охотский орогенный пояс, поздний мезозой, Торейская впадина, Харанорская впадина, внутриплитный магматизм, трахибазальтовая серия.

Об авторах:

 $^{\wedge 1}$ Инженер-исследователь, ИГХ СО РАН, преподаватель, ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск, afanasevaus@mail.ru

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

Yu.S. Andreeva, S.A. Sasim

MELTS DIFFERENTIATION FEATURES OF THE OF MESOZOIC RIFT DEPRESSIONS OF EASTERN TRANSBAIKALIA

Abstract. Geological structure of the Late Jurassic - Early Cretaceous volcanoes of the Kharanor and Torey rift depress

ions of Eastern Transbaikalia are considered. Their classification and features of differentiation of their melts based on chemical data are shown. We concluded the main petrogenetic process in the formation of volcanic depressions is fractional crystallization.

Keywords: Mongolia-Okhotsk orogenic belt, Late Mesozoic, Kharanor depression, Torey depression, intraplate magmatism, trachybasalt series.

Введение

Центрально-Азиатский подвижный пояс к югу от Монголо-Охотского разлома, представляет собой коллаж разнородных и разновозрастных террейнов (рис. 1) [1, 2]. Монголо-Охотский орогенный пояс (МООП) является одной из крупнейших орогенных структур Центральной Азии [1], что определяет его важнейшее значение при расшифровке истории формирования Центрально-Азиатского складчатого пояса [3]. На разных этапах своего развития регион являлся ареной проявления масштабных субдукционных и коллизионных событий, подвергался влиянию внутриплитовых магматических процессов. История геодинамического развития Забайкальского сегмента МООП в палеозое и мезозое рассматривается рядом исследователей [3,4] как необратимый эволюционный ряд различных геодинамических обстановок, возникающих в океаническую, переходную и континентальную стадии.

Согласно данным палеогеодинамических реконструкций, полное замыкание МООП в районе Восточного Забайкалья произошло на рубеже ранней и средней юры. В конце мезозоя на территории Восточного Забайкалья, завершая эпоху мощных преобразований строения и состава литосферы, проявились интенсивные процессы сводо- и грабенообразования и ак-

тивный магматизм, породивший широкое разнообразие магматических комплексов и серий, что дает возможность изучать возрастные и латеральные особенности вещественного состава магматических пород и его эволюцию во времени [5].

Переход орогенного пояса к внутриконтинентальному этапу своего развития сопровождался на рубеже средней юры - раннего мела широким развитием магматизма, различных геохимических типов [6]. Для территории Юго-Восточного Забайкалья позднемезозойский этап тектонического развития подразделяется на две стадии — средне-позднеюрского и позднеюрско-раннемелового [5, 7]. Для первой стадии характерно развитие субщелочных эффузивов повышенной калиевости, относимых к геохимическому типу шошонит-латитовых серий [6, 7]. На второй стадии формируются породы бимодальной трахибазальт-трахириолитовой ассоциации,

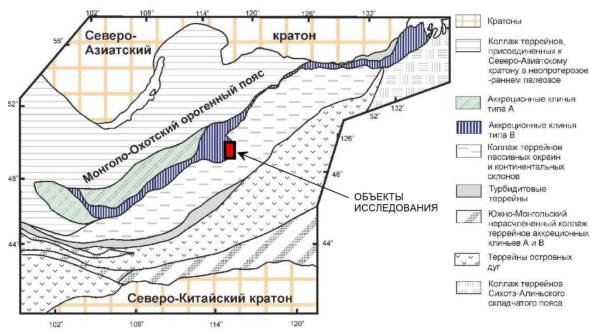


Рис. 1. Схема расположения Монголо-Охотского орогенного пояса в системе Центрально-Азиатского складчатого пояса по [3]. На схеме показано положение объектов исследования – вулканитов Харанорской и Торейской рифтогенных впадин

включающей трахибазальты повышенной титанистости, дациты, трахидациты, риолиты и трахириолиты и субщелочные риолиты, свойственные обстановкам континентального рифтогенеза. Этот магматизм является типоморфным для многочисленных рифтогенных впадин Монголо-Охотского пояса [5, 7, 8].

По этой причине авторами в качестве объектов исследования выбраны слабо изученные позднемезозойские вулканические породы, локализованные в Харанорской и Торейской рифтогенных впадинах.

Аналитические исследования проводились в лабораториях ИГХ СО РАН (г. Иркутск). Силикатный анализ пород проводился методом РФА на рентгенофлуоресцентном спектрометре СРМ-25 (аналитик А.Л. Финкельштейн).

1. Геологическое строение объектов исследования

На рассматриваемой территории в составе Центрально-Азиатского складчатого пояса выделяется Агинская мегазона Монголо-Охотской складчато-надвиговой системы, ограниченная Онон-Туринским, Монголо-Охотским и Восточно-Агинским глубинными разломами. Она представлена коллажем различных по размерам террейнов, сложенных осадочными и вулканогенно-осадочными образованиями окраинных морей, формировавшихся на разных

этапах и при различных геодинамических режимах [2]. Торейская и Харанорская рифтогенные впадины входят в состав Ононского террейна, расположенного в юго-западной части Агинской мегазоны (рис. 1).

Нами изучались позднемезозойские вулканические породы, относящиеся к шадоронской серии и тургинской свите. Вулканиты шадоронской серии развиты в пределах Харанорской впадины, а вулканиты тургинской свиты развиты главным образом в Торейской впадине.

Шадоронская серия развита на большей части Аргунского террейна и отмечается в Агинской мегазоне. В пределах рассматриваемых районов, вулканиты данной серии развиты только в Харанорской впадине.

Вулканиты шадоронской серии на территории Харанорской впадины с угловым несогласием залегают на раннедевонских метаосадочных породах чиндантской свиты, раннекаменноугольных вулканогенно-осадочных образованиях уртуйской свиты и раннетриасовых терригенных породах тыргетуской свиты. Согласно [2] в нижней части разреза шадоронская серия представлена переслаиванием конгломератов, брекчий, песчаников. Выше в разрезе залегают вулканиты основного и среднего состава. Далее они сменяются дацитами, риодацитами, андезидацитами. Верхняя часть разреза сложена вулканитами среднего-основного состава, сменяющихся умереннокислыми и кислыми лавами. В целом вулканиты шадоронской серии связаны переходами по составу, имеют мелкопорфировую структуру, массивную или пористо-миндалекаменную текстуру.

Вулканиты тургинской свиты представлены вулканитами контрастной ассоциации, залегающих с угловым несогласием в районе Торейской впадины на средне-верхнедевонских метаосадочных породах чинданской и усть-борзинской свит. В Харанорской впадине тургинская свиты представлена преимущественно терригенными и в меньшей степени вулканогенно-осадочными породами и залегают с угловым несогласием на вулканитах шадоронской серии.

В основании разреза тургинская свита сложена покровами вулканитов основного состава, в подошве которых иногда присутствует маломощный (до 1–1,5 м) слой брекчиевых лав и кластолав с обломками подстилающих пород. Выше наблюдаются чередующиеся потоки трахибазальтов и трахиандезибазальтов с прослоями туфоконгломератов, туфопесчаников и туфогравелитов, а также местами лавы и туфы санидин-морионовых риолитов, биотитсанидиновых трахириодацитов. Именно данная часть свиты наблюдается в пределах Торейской впадины. В средней части свиты преобладают аргиллиты, перемежающиеся с алевролитами. В подчиненном количестве присутствуют разные по составу песчаники, иногда с маломощные прослоями конгломератов. Верхняя часть свиты характеризуется переслаиванием песчаников, алевролитов и аргиллитов. Средняя и верхняя часть свиты отмечается в Харанорской впадине.

Определения геохронологического возраста вулканитов свиты калий-аргоновым и рубидий-стронциевым методами варьируют от 127 до 146 млн лет [2]. По сумме данных принят раннемеловой возраст свиты. В пределах торейской впадины вулканиты тургинской свиты характеризуются рубежом поздней юры — раннего мела.

2. Классификация и петрохимические особенности исследуемых вулканитов

На классификационной диаграмме TAS (рис. 2) вулканиты шадаронской серии Харанорской впадины характеризуются сложным распределением, в котором условно можно отметить два тренда пород основного-среднего составов, первый из которых лежит в области умеренно-щелочного ряда, соответствуя трахибазальтам и трахиандезибазальтам. Второй тренд, отличающийся от первого более низким содержанием щелочей и протягивающийся между составами умеренно-щелочного и нормально-щелочного рядов. Они соответствуют трахиандезибазальтам, трахиандезитам, андезибазальтам, андезитам. Отдельные составы кислых вулканитов располагаются в низкощелочном, нормально-щелочном и умеренно-

щелочном рядах, соответствуя трахириодацитам, риолитам, низкощелочным риодацитам. Вулканиты Торейской впадины (тургинская свита) локализуются в умеренно-щелочном ряду и соответствуют непрерывному тренду от трахибазальтов до трахиандезитов. Отдельная проба соответствует низкощелочному риолиту. Отдельные пробы вулканитов Харанорской и Торейской впадин характеризуются экстремальными значениями

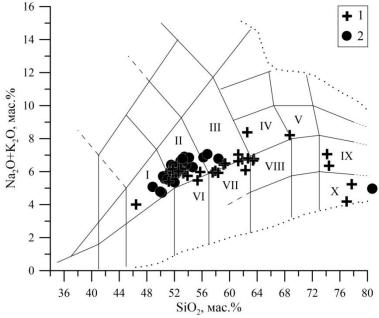


Рис. 2. Классификационная TAS-диаграмма для позднеюрско-раннемеловых вулканитов Харанорской и Торейской впадины по [9]. Условные обозначения: 1 — вулканиты Харанорской впадины, 2 — вулканиты Торейской впадины. Поля составов на диаграмме: І — трахибазальты, ІІ — трахиандезибазальты, ІІ — трахиандезиты, ІV — трахидациты, V — трахириодациты, VI — андезибазальты, VII — андезиты, VII — дациты, IX — риолиты, X — низкощелочные риолиты

 K_2O/Na_2O и относятся к ультракалиевой и известково-щелочной сериям. Доминирующие величины K_2O/Na_2O в вулканитах Харанорской впадины варьируют в пределах 0,59-0,46, а в вулканитах Торейской впадины - 0,46-2,01, соответствуя на диаграмме K_2O-Na_2O (рис. 3) шошонит-латитовой серии.

На диаграмме TiO_2 - SiO_2 (рис. 3) вулканиты Харанорской впадины характеризуются двумя выраженными трендами — дискретным высокотитанистым, соответствуя вулканитам рифтогенных областей и низкотитанистым, располагаясь в области составов вулканитов островных дуг и активных континентальных окраин.

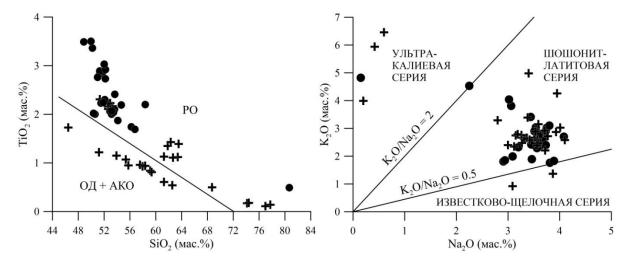


Рис. 3. Диаграммы TiO₂-SiO₂ и K₂O-Na₂O для позднеюрско-раннемеловых вулканитов Харанорской и Торейской впадин. Условные обозначения см. на рис. 2. Принятые сокращения полей на диа-

грамме TiO₂-SiO₂: ОД – островные дуги, АКО – активные континентальные окраины, РО – рифтогенные области

Вулканиты Торейской впадины имеют высокотитанистый состав и лежат в рифтогенной области. На рис. 4 показаны вариации петрогенных компонентов исследуемых вулканических пород. Среди вулканитов Торейской и части вулканитов Харанорской впадин отмечаются компактные области составов с выраженной отрицательной корреляцией между содержаниями MgO, CaO, $Fe_2O_{3oбщ.}$, MnO, P_2O_5 и положительной корреляцией K_2O с одной стороны и SiO_2 с другой. Другая часть вулканитов Харанорской впадины характеризуется более широким диапазоном содержаний кремнезёма и по соотношению с содержанием отдельных петрогенных оксидов (MgO, FeO, P_2O_5 , K_2O , Na_2O) обладает существенно различными трендами. Обращает на себя внимание высокое содержание в них MgO, достигающее до 9,4 мас. % в трахибазальтах.

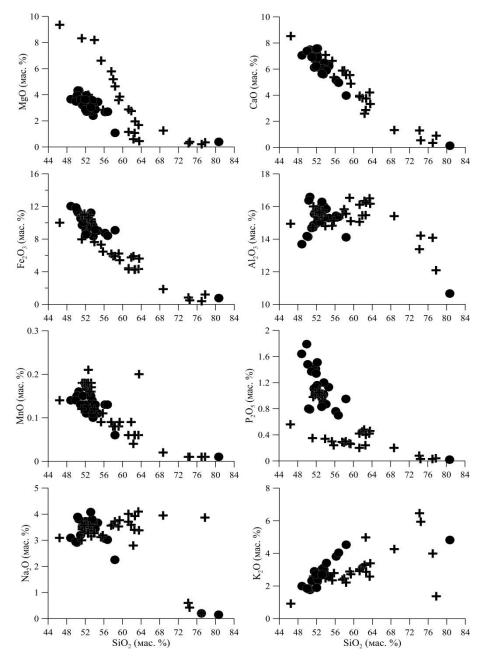


Рис. 4. Вариационные диаграммы петрогенных элементов вулканитов Харанорской и Торейской впадин. Условные обозначения см. на рис. 2

Заключение

По совокупности классификационных критериев в вулканических породах шадаронской серии Харанорской впадины можно выделить вулканиты разной сериальной принадлежности: 1) низкотитанистые вулканиты близкие по вещественному составу к магматитам активных континентальных окраин или островных дуг и условно относимые нами к шошонит-латитовой серии; 2) высокотитанистые вулканиты близкие по составу к базальтоидам рифтогенных областей и относящиеся к трахибазальтовой серии. Вулканиты тургинской свиты Торейской впадины относятся к трахибазальтовой серии. Главным петрогенетическим процесом проявленных в вещественных составах обеих выделенных серий может считаться процесс фракционной кристаллизации. Выявленные различия в вещественных составах вулканитов Харанорской впадины требуют дальнейших изотопно-геохимических исследований, направленных на установление источников вещества и петрогенетических процессов, участвовавших в их формировании.

Исследования проводились в рамках выполнения государственного задания по проекту XI.129.1 (0350-216-0028) и проекта РФФИ №18-35-00111.

Библиографический список

- 1. Парфенов Л.М. Проблема тектоники Монголо-Охотского орогенного пояса / Л.М. Парфенов, Л.И. Попеко, О. Тормутогоо // Тихоокеанская геология. 1999. Т.18. №5. С. 24-43.
- 2. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб $1:1000\ 000$ (третье поколение). Серия Алдано-Забайкальская. Лист М-50 Борзя. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2010.-553 с.
- 3. Парфенов Л.М. Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии /Л.М. Парфенов, Н.А. Берзин, А.И. Ханчук, и др. // Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии // Тихоокеанская геология. 2003. Т. 22. № 6. С 7-41.
- 4. Гордиенко И.В. Геодинамика и металлогения Монголо-Забайкальского региона / И.В. Гордиенко, М.И. Кузьмин // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. С. 1545-1562.
- 5. Казимировский, М.Э. Геохимия и петрология позднемезозойских рифтогенных магматических пород Забайкалья (Нерча-Ингодинская рифтогенная зона): дис. ... канд. г.-м. наук: 04.00.02 / Казимировский Марк Эдуардович. Иркутск, 1996. 251 с.
- 6. Таусон Л.В. Геохимия мезозойский латитов Забайкалья / Л.В. Таусон, В.С. Антипин, М.Н. Захаров, В.С. Зубков. Новосибирск: Наука, 1984. 205 с.
- 7. Первов В.А. Геохимия субщелочных вулканических серий двух стадий позднемезозойской тектономагматической активизации Юго-Восточного Забайкалья / В.А. Первов, В.И. Дрынкин, А.Л. Керзин, Й. Келлер // Геохимия, 1987. N = 6. C.798 811.
- 8. Воронцов А.А. Позднемезозойский-раннекайнозойский рифтогенный магматизм Удинского сектора (Западное Забайкалье) / А.А. Воронцов, В.В. Ярмолюк, Т.Ю. Комарицына // Геология и геофизика. 2016. Т61. №5. С. 920-946.
- 9. Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. СПб.: изд-во ВСЕГЕИ, 2009. 200 с.



УДК 543.055

С. И. Астафьев¹, Е. В. Шабанова², И. Е. Васильева³, Б. Н. Баженов⁴

ПРОБОПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ПОЧВ И РАСТЕНИЙ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА*

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

Аннотация. Описано лабораторное оборудование, использованное при пробоподготовке материала почвы и растений в соответствии с требованиями химического анализа. Выбраны условия его применения для получения однородных фракций порошков крупностью менее 0.08 мм с учетом индивидуальных особенностей каждого объекта.

Ключевые слова: пробоподготовка, почва, растение, способы измельчения.

Об авторах:

- ^1 Магистрант ИГУ, химический факультет, кафедра общей и неорганической химии; инженер ИГХ СО РАН им. А. П. Виноградова, г. Иркутск.
- $^{^{^{2}}}$ Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник ИГХ СО РАН им. А. П. Виноградова, г. Иркутск.
- ^3 Доктор технических наук, главный научный сотрудник ИГХ СО РАН им. А. П. Виноградова, г. Ир-кутск.
- ^4 Кандидат химических наук, доцент ИГУ, химический факультет, кафедра общей и неорганической химии, г. Иркутск.

S. I. Astafyev, E. V. Shabanova, I. E. Vasil'eva, B. N. Bazhenov

PREPARATION OF SOIL AND PLANT SAMPLES FOR CHEMICAL ANALYSIS

Abstract. The laboratory equipment used for sample preparation of soil and plant material in accordance with the requirements of chemical analysis is described. The conditions of its application are chosen for obtaining homogeneous fractions of powders of fineness less than 0.08 mm, taking into account the individual features of each object. **Keywords**: sample preparation, soil, plant, methods of grinding.

Введение

Контроль за возрастающим антропогенным загрязнением окружающей среды предусматривает выполнение химического анализа сопряженных сред, таких как почвы и растения. Точность и правильность результатов анализа этих сложных и разнообразных по минеральному (вещественному), гранулометрическому и элементному составу объектов зависят от применяемых способов пробоподготовки, которая предусматривает обычно измельчение и усреднение вещества [1, 2]. Для каждой операции пробоподготовки нередко требуется экспериментальный подбор режимов работы стандартного оборудования в зависимости от физико-химических свойств проб [3].

Почвы — поверхностный слой литосферы Земли, обладающий плодородием, и представляющий собой полифункциональную гетерогенную открытую четырёхфазную (твёрдая, жидкая, газообразная фазы и живые организмы) структурную систему, образовавшуюся в результате выветривания горных пород и жизнедеятельности организмов. Обычно большую часть почвы (около 50-60 % объёма и до 90-97 % массы) составляют минеральные компоненты [4]. Наиболее распространенными в почве являются следующие элементы: кислород (49%), кремний (33%), алюминий (7,13%), железо (3,80%), углерод (2,0%), кальций (1,37%), калий (1,36%), натрий (0,63 %), магний (0,63%), азот (0,10%) [5].

Растения — многоклеточные организмы, произрастающие на поверхностном слое почвы, представляющие собой трехфазную (твердая, жидкая, газообразная) структурную систему, в которой значительную часть представляет вода, а также минеральные и органические компоненты [6]. Растения в виде сухого вещества состоят из углерода (45%), кислорода (42%), водорода (6,5%) и азота (1,5%). Остальные (5%) приходится на зольные элементы (зола) [7].

Почвы имеют более высокую твердость, чем растения, сложный и неоднородный компонентный состав, поэтому измельчение этих объектов различается. Целью данной работы явился выбор условий пробоподготовки для получения представительной пробы почв и растений с учетом их индивидуальных особенностей. Представительная проба — отобранная для анализа часть объекта, достаточно точно отражающая его состав [8].

1. Пробоподготовка почв и растений

Для химического анализа требуется крупность частиц не более 0.080 мм [9], поэтому для подготовки материала почв и растений используют разные схемы пробоподготовки.

Пробу почвы высушивают при контроле температуры и влажности (температура не должна превышать 30°С, влажность 80%) [10]. Корни и органические остатки отбирают пинцетом. Полученное вещество измельчают, перетирают, просеивают через сито с диаметром отверстий 2 мм и гомогенизируют [11].

Проба растения в виде небольших фрагментов, высушенных при температуре 50-60°C [12], перетирают и просеивают через сито.

2. Экспериментальная часть

Лабораторное оборудование. При измельчении и перетирании частицы материала проб подвергаются разнообразным механическим воздействиям (рис. 1). В зависимости от типа используемого оборудования, преобладают те или другие виды разрушения материала, при этом материал измельчителя должен быть тверже, чем подготавливаемая проба [13]. Твёрдость — свойство материала не испытывать пластической деформации вследствие местного контактного воздействия (внедрение в материал более твёрдого тела — индентора) [14]. Различают шкалы твердости по Моосу [15] и Роквеллу [16].

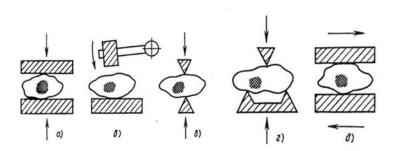


Рис. 1. Процессы, происходящие при измельчении материала: a - раздавливание, б – удар, в – раскалывание, г – излом, д – истирание [13]

<u>Барабанно-шаровая мельница</u> конического типа ДЛЩ (ВИМС, СССР). Предназначена для измельчения больших объемов пробы материалом-измельчителем — шариками из подшипниковой стали, имеющие твердость по Роквеллу 63-67 HRC [17]. При измельчении материала в барабанно-шаровой мельнице преобладают процессы «б», «в», «г».

<u>Вибрационная микромельница КМ-1</u> (MLW, DDR). Измельчает пробы вибрацией и соударением шлифовального шара с загружаемым материалом и стенками ступки. Ступка и шар изготовлены из агата. Преобладают процессы «а», «б», «д».

<u>Дисковый истиратель ЛДИ-65</u> (ВИБРОТЕХНИК, СССР). В состав истирателя входят: загрузочная воронка, крышка, истирающие диски, корпус, приемная емкость и электродвигатель. Предназначен для измельчения плотных и твердых образцов, до 9 ед. твердости по шкале Мооса [18], путем истирания пробы между двумя корундовыми дисками – подвижным и неподвижным. Преобладают процессы «а» и «д». Для измельчения растений дисковые истиратели не применяются, ввиду высокой рабочей температуры дисков (до 250 °C), что может привести к спеканию образца и приведение его в негодность для анализа изза изменения элементного состава.

Если измельчаемый материал тверже индентора, велика вероятность загрязнения пробы (в случае шаровой мельницы — элементами нержавеющей стали: никелем, хромом, ванадием; микромельницы — кремнием; дискового истирателя — корундом).

Наборы сит для ручного ситования Retsch (GMBH BRD, GDR) и Fritsch (GMBH BRD, FRG). Предназначены для проверки крупности материала на стадиях пробоподготовки (рис. 2), сито Retsch имеет диаметр пор 0.071 мм, Fritsch -0.080 мм с учетом толщины сетки.

<u>Виброколонна Analysette – 3 (MLW, DDR)</u>. Это качающийся грохот, в котором электромагнитный привод приводит сита к вертикальной вибрации [19]. При этом рассеиваемый материал периодически подбрасывается с ткани сита и в падении прогоняется через установленные сита. При этом сита размещаются последовательно от большего диаметра ячеи сверху к меньшему внизу [20].

3. Результаты и обсуждение

Пробы почвы СВ-6 (отобранная за городом Свирск, Иркутская обл.) и растений (морковь и семена льна масличного) измельчались с помощью лабораторного оборудования, такого как: шаровая мельница, лабораторный дисковый истиратель ЛДИ-65, вибрационная микромельница КМ-1. Материал пробы, не прошедший через сито, вновь подвергают процессам измельчения и оценивания крупности порошков ситованием до тех пор, пока вся проба почвы не будет поделена на две фракции – больше и меньше 0.080 мм. Использованные операции пробоподготовки почв и растений представлены в виде схем (рис. 2).

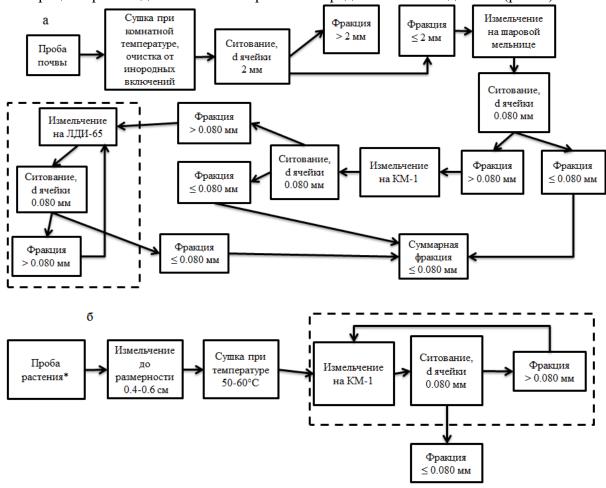


Рис. 2. Схема пробоподготовки: а – почв; б – растений.

Примечание: блок, выделенный пунктиром, означает несколько циклов повторений операций.

в зависимости от вида подготавливаемой части растения

^{* -} последовательность действий (измельчение и сушка) может изменяться,

Схема а (рис. 2) была использована для пробоподготовки пробы почвы с размерами частиц ~ 2 мм. Были проведены эксперименты по выбору времени измельчения на шаровой мельнице для массы пробы 150-200 г и грохочения на ситах Fritsch с размером ячеи 0.071 мм и Retsch – 0.08 мм. При автоматизированном ситовании пробы с использованием вибрационного грохота Анализетте-3 процесс длился более 15 минут, наблюдалось слипание частиц и завышение процента частиц размером > 0.08 мм в истертой пробе. Поэтому в схеме 1 использовали только ручное ситование на сите Fritsch (порция ~ 160 г, время ситования 5 минут). Цикл измельчения на ШМ составил 5 минут, затем ручной отсев фракции менее 0.08 мм (15 минут), добавление к отсеву новой порции исходной пробы и измельчение ещё 5 минут. Повторение цикла показало, что время измельчения на шаровой мельнице составляет не более 20 минут. При этом фракция материала ≤0.080 мм составила примерно 90 %. Для доизмельчения фракции >0.080 мм использовали мельницу КМ-1 (порциями по 50 г, время измельчения 5 минут), истиратель ЛДИ-65 и ручное истирание в агатовой ступке. По итогам проведенных экспериментов были получены семь частей пробы СВ-6 для фракции ≤0.080 мм и одна часть > 0.080 мм, которая составила ~12% от общей массы (суммарный вес пробы почвы около 5 кг).

Восемь частей почвы СВ-6 проанализировали методом полуколичественного атомноэмиссионного анализа по способу испарения проб из канала графитового электрода для определения 50 элементов. Содержания большинства макро- и микроэлементов в пробах мелкой и крупной фракций оказались близкими в пределах точности анализа, что свидетельствуют об удовлетворительной однородности полученного порошка. Наблюдаемые расхождения содержаний Li, Zr, Zn и Cr указывают на необходимость дополнительной гомогенизации вещества при подготовке проб большой массы.

Три образца семян льна масличного отличались тем, что одинаковые по массе навески (~ 1 г) предварительно были обработаны различными экстрагентами и высушены. Экстракция проведена: 1 – водно-спиртовым раствором; 2 – водно-спиртовым раствором с добавлением щелочи и с последующим выравниваем кислотой рН реакционной среды до нейтральной; 3 – экстракция как для варианта 2, но при рН = 3 и добавлении в раствор препарата «Фестал», содержащего ферменты ЖКТ. Высушенные и доизмельченные по схеме 26 пробы анализировали по методике атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой НСАМ-512 [21]. Результаты показали расхождения содержаний Mg, Na, P, Mn, Ti, Zn и Cd, вероятно, вследствие извлечения из семян тремя экстрагентами разных биоорганических соединений.

Исходная проба моркови была представлена кожурой корнеплода. Высушенный порошок после первоначального измельчения имел размеры частиц более 0.1-0.3 мм. Пробу разделили на две части. Одну из которых доизмельчили на мельнице с агатовой гарнитурой КМ-1 и получили после ситования в течение 5 минут фракцию -0.08 мм (схема б). Анализ двух частей (исходной и измельченной) выполнили методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой по аттестованной методике HCAM-512 [21]. Расхождения в содержаниях Al, Fe, Li, Mn, Ti, Co, V, Pb, Cu и Zn на 20-200 % в исходной и измельченной пробах кожуры моркови, вероятно, связаны с неоднородностью исходной пробы из-за недостаточного измельчения.

Заключение

С помощью лабораторного оборудования (ШМ, КМ-1, ЛДИ-65, наборы сит) были приготовлены пробы почв и растений, удовлетворяющие требованиям для проведения химического анализа. Фракции почвы были проанализированы методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии при испарении вещества из канала графитового электрода, образцы растений анализировали методом АЭС-ИСП. Результаты показали, что использование подобранных условий измельчения для подготовки почвы и растений обеспечивает получение гомогенных и представительных проб с преобладанием фракций частиц ≤0.08 мм.

Библиографический список

- 1. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / под ред. Γ . В. Остроумова. М., Недра, 1979. 400 с.
 - 2.https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F
- 3. Стандартные образцы состава природных сред / С. В. Лонцих, Л. Л. Петров. Новосибирск : Наука, Сиб. Отделение, 1988. 277с 43 с.
 - 4. https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D1%87%D0%B2%D0%B0
 - 5. http://kto.guru/geografia/113-himicheskiy-sostav-pochvy.html
- 6. Морис П. Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наноуровня к глобальному масштабу / П. Морис; пер с англ. под ред. В. И. Свитова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 540 с.
 - 7. http://www.agrocounsel.ru/himicheskij-sostav-rastenij
- 8. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 томах / Г. Кристиан; пер. с англ. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. (Лучший зарубежный учебник) Т. 1. 26–27с.
- 9. Аналитическая химия [Электронный ресурс] Национальный исследовательский Томский политехнический университет Электрон текстовые дан. (1 файл pdf : 24 с.) 6–7 с.
 - 10. http://studopedia.su/7_22009_osobennosti-probopodgotovki-pochvi.html
 - 11. http://www.ecolodesire.ru/desecs-567-1.html
- 12. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 243 с., ил. (Методы в химии) 8-11с.
- 13. Лесс В. Р. Практическое руководство для лаборатории. Специальные методы: пер. с нем. 2-го изд. / [В. Р. Лесс и др.]; под ред. И. Г. Зенкевича, Н. А. Шурдубы, И. В. Болдырева. СПб. : ЦОП «Профессия», 2014. С. 34–35.
- $\textbf{14.} \underline{\text{https://ru.wikipedia.org/wiki/\%D0\%A2\%D0\%B2\%D1\%91\%D1\%80\%D0\%B4\%D0\%BE\%D1\%81\%D1\%82\%D1\%8C}$
 - 15.https://kamni2.ru/svojstva-kamnej/tverdost-po-moosu
- - 17.http://www.upk1.ru/materialy-podshipnikov
 - 18.http://vt-spb.ru/catalog/dlya_istiraniya/istirateli_diskovye/
- 19. Механическое оборудование и технологические комплексы: учебное пособие / С. М. Пуляев, М. А. Степанов, Б. А. Кайтуков и др. Москва : МГСУ, 2015. 480 с.
 - 20.http://www.fritsch.com.ru/podgotovka-prob/rassev/detali/produkty/analysette-3-pro/
- 21. НСАМ-512 № 512-МС. Определение элементного состава проба растительного происхождения (трава, листья) атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами анализа. М.: ФГУП «ВИМС», 2011. 43 с.



УДК 553.07

И.Т. Беркелиев 1 , В.В. Аристов 2 , В.А. Петров 3 , Ю.С. Савчук 4

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ОРУДЕНЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПАВЛИК И БАКЫРЧИК*

Аннотация. Золоторудные месторождения в черносланцевых толщах представляют большой интерес, как для науки, так и для добывающей отрасли. Одним из них является месторождение Павлик. Объект разведан и отрабатывается, что позволяет определить морфологию рудных тел и рудоконтролирующих структур. Аналогом месторождения Павлик является месторождение Бакырчик. Авторами данной статьи был проведен сравнительный анализ этих месторождений.

Ключевые слова: Павлик, Бакырчик, золото, рудный район, Омчакский разлом, Кызыловская зона смятия

^{*} Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИГЕМ РАН № 0136-2018-0016.

Об авторах:

^1 Аспирант, м.н.с. лаборатории геоинформатикиИГЕМ РАН, Москва, Izkand@yandex.ru

I. T. Berkeliev, A. A. Aristov, V. A. Petrov, Y. S. Savchuk

COMPARATIVE ANALYSIS OF ORE LOCALIZATION PROPERTIES OF THE PAVLIKAND AND BAKYRCHIK DEPOSITS

Abstract. Gold ore deposits in the black shale strata must be studied as for the science so for the production. The Pavlik deposit is one of those located in Central-Kolymean region. Nowadays the deposit is operated and the morphology of ore bodies and ore structure can be examined. The Bakyrchik deposit regarded as similar to the Pavlik object. Comparative analysis of two these deposits was made in the frame of this article.

Keywords: Pavlik, Bakyrchik, gold, ore region, Omchaksky rift, Kyzylovskaya zone of crumpling

Введение

Орогенные месторождения золота в черносланцевых толщах формируются в областях складчатости по терригенно-турбидитовымтолщам закрытых океанических бассейнов[1]. Месторождения данного типа характеризуются сравнительно низкими содержаниями полезного компонента на фоне больших запасов руд [2]. Отложение осадков происходит в краевых частях океанического бассейна, в областях континентального склона. Формирование месторождений данного типа, как правило, многостадийно, в то время как метаморфизм черносланцевой толщи и образование основной части оруденения связаны с субдукционноколлизионными процессами[1, 2].

1. Месторождение Павлик

Месторождение Павлик (Северо-Восток России) расположено в пределах Верхояно-Колымской складчатой системы и локализовано в Омчакском рудно-россыпном узле Адыча-Тенькинского глубинного разлома близмеридионального простирания. Основной рудоконтролирующей структурой является Омчакский разлом. Данное нарушение имеет кругое падение (70-75°) на восток и осложнено серией субпараллельных и оперяющих трещин, зон дробления и развальцевания. Вмещающие породы на месторождении Павлик представлены аргиллито-песчаниковым флишем с прослоями гравелитов и конгломератов, олистостромовыми горизонтами. Интрузивный магматизм на участке месторождения не выявлен, но в районе имеются немногочисленные гипабиссальные штоки гранит-гранодиоритового состава[3].

На месторождении Павлик выделяется несколько линейных рудных зон с северозападным простиранием 300^0 и северо-восточным падением под углом $40-70^0$, которые образуют линейный штокверк 2000x1000 м. По данным бурения, оруденение прослежено на глубину 750 м. Средние содержания золота в руде -2.5 г/т, встречаются участки с повышенными содержаниями - до 10 г/т. Распределение содержаний золота неоднородное. Рудные интервалы имеют мощность 10-25 м и чередуются с прослоями бедных руд и пустых пород.
Руда представляет собой черную углеродистую массу с большим количеством кварцевых,
кварц-карбонатных прожилков и мелких вкрапленников арсенопирита, реже пирита.

^{^2}К.г.-м.н., в.н.с. лаборатории геологии рудных м-р ИГЕМ РАН, Москва

^{^3} Д.г.-м.н., Зав. Лабораторией геоинформатики ИГЕМ РАН, Москва

^{^4} Д.г.-м.н., с.н.с. лаборатории геологии и рудных м-р ИГЕМ РАН, Москва

По данным бурения на месторождении Павлик была построена вертикальная проекция вдоль рудного тела 1 (рис. 1). По характеру распределения золота в разрезах выделяются пологопадающие рудные столбы (падение юго-восточное 45°).

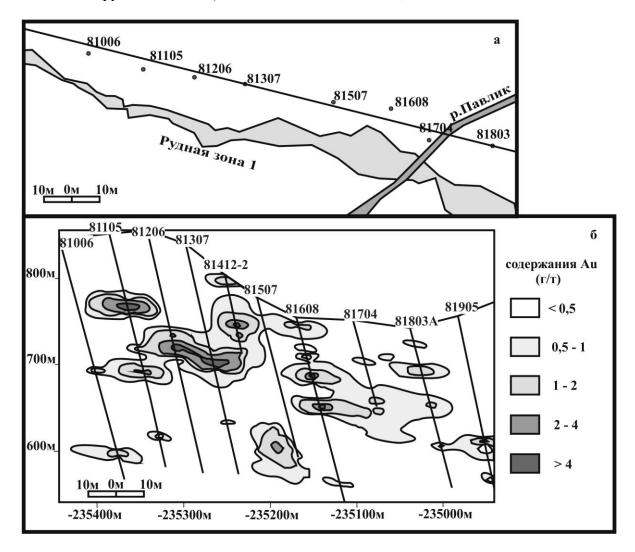


Рис. 2. Рудная зона 1 в плане (a) и в проекции на вертикальную плоскость(б). Месторождение Павлик

2. Месторождение Бакырчик

Месторождение Бакырчик (Восточный Казахстан) расположено в пределах Западно-Калбинской терригенной покровной системы, которая сложена алевролитами, аргиллитами, кремнистыми аргиллитами, андезитовыми лавами, туфами, конгломератами; известняками, песчаниками с алевролитами и туфогравелитами. Вмещающие породы на месторождении представлены терригенно-углеродистыми отложениями нижнего карбона — алевролитами, аргиллитами [4].

Рудные тела локализуются в широтной Кызыловской зоне надвигов, полого падающейк северу, северо-востоку. Верхние горизонты руд представлены кварц-карбонатно-сульфидными линейными штокверками, нижние — зонами прожилково-вкрапленной сульфидной минерализации. Рудные тела полого падают на север-северо-восток. Мощность тел колеблется от 2 до 40 м (рис. 2), при содержаниях золота 3-49 г/т. Вертикальнаяпротяженность рудных тел оценивается на глубину 2-2,5 км.Общие запасы золота около 200т.Главными минералами-концентраторами золота являются арсенопирит (97% Au) и пирит (3% Au). Часть золота находится в срастании с углеродистым веществом. В сульфидах

золото, преимущественно, присутствует в виде микроразмерных включений, часто на стыке трещин и граней роста кристаллов.

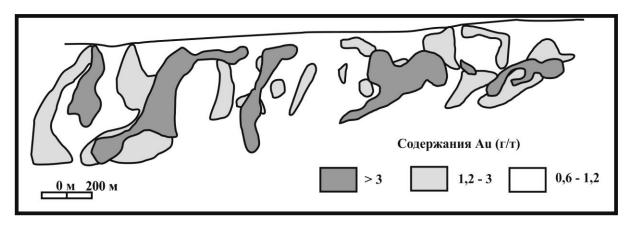


Рис. 2. Проекция рудных тел на вертикальную плоскость. Месторождение Бакырчик [4]

3. Сравнение факторов локализации оруденения на месторождении Павлик и месторождении Бакырчик

Основные факторы локализации оруденения, характер распределения и уровни концентрации золота в рудах изученных месторождений приведены в табл. 1.

Таблица 1 Факторы и особенности локализации оруденения месторождений Павлик и Бакырчик

Факторы и особенности	Павлик	Бакырчик
Породы, вмещающие	Пермь.Аргиллито-алевро-	Нижний карбон. Алевролиты, аргил-
оруденение	песчаниковыйфлиш, иногда содер-	литы, кремнистые аргиллиты
	жащим прослои гравелитов, конгло-	
	мератов, олистостромовые горизон-	
	ты	
Рудный контроль	Месторождение расположено в пре-	Месторождение расположено в зоне
	делах Омчакского рудно-россыпного	влияния Центрально-Калбинского и
	узла, контролируемого Адыча-	Северо-Западного разлома
	Тенькинским глубинным разломом	
Структурный контроль	Рудные зоны расположены в надви-	Рудная зона расположена в зонесуб-
рудных зон	гово-сбросовой зоне северо-	широтного взброса
	западного простирания	
Морфология рудных тел	Рудные тела объединяются в рудные	Рудные тела в плане имеют форму
	зоны СВВ простирания, слагающие	линейного штокверка.В разрезе сла-
	линейный штокверк. В разрезе, в	гают субвертикальные рудные стол-
	центральной части месторождения,	бы
	выделяются пологопадающие руд-	
3.6	ные столбы	
Метасоматоз	Березиты (серицит, пирит, анкерит,	Ортоклазовый, карбонатный, сери-
	доломит, кварц)	цитовый, турмалиновый и альбититовый тип.
D	H	
Распределение золота в	Часть золота содержится в сульфи-	Около половины золотаконцентри-
руде	дах (арсенопирит, пирит), часть в	руется в сульфидах (преимуществен-
	тонкодисперсной форме в окварцо-	но в арсенопирите), остальная часть
	ванных вмещающих породах	находится в рассеянной форме в
Соловическия положе	Гонтараз за чаничания разгата	сланцах
Содержания золота	Бортовое содержание золота на ме-	Бортовое содержание золота на ме-
	сторождении – 0,8 г/т, средние со-	сторождении – 3 г/т, средние содер-
	держания – 2,5 г/т. Запасы около 150	жания – 9,4 г/т. Запасы около 200 т
	T	

Выводы

Несмотря на некоторые различия в условиях формирования месторождений, выявлено большое сходство этих двух объектов по многим факторам. Приуроченность месторождений к глубинным разломам и поднятиям определяет большой размах оруденения. Связь оруденения с системами разломов субширотного и северо-восточного простирания и наличие богатых руд в зонах тектонических нарушений предполагает наличие рудных столбов, слагающих рудные зоны.

По результатам сравнительного анализ можно отметить следующие сходства в условиях локализации оруденения на месторождениях: неявная связь объектов с интрузивными породами, контроль оруденения взбросовыми и надвиговыми нарушениями, схожая морфология и состав рудных тел.

Библиографический список

- 1. Economic Geology. One Hundredth Anniversary Volume/ W. Jeffrey, J. Goldfarb, edited by D. Mark: Society of Economic Geologist, Ottawa, 2005. –p. 407
- 2. Бортников Н.С. и др.Месторождения стратегических металлов Арктической зоны/ Н.С. Бортников // Геология рудных месторождений Москва, 2015. т. 57 с. 479
- 3. Савчук Ю.С., Аристов В.В. и др. Отчет о результатах работ по изучению геохимических особенностей, форм нахождения и условий образования самородного золота месторождения Павлик /Ю.С. Савчук, В.В. Аристов и др.— Москва, 2017. с.12-18
- 4. Беспаев Х.А., Парилов Ю.С. Западно-Калбинский золоторудный пояс (Восточный Казахстан) / Х.А. Беспаев, Ю.С. Парилов– Алматы, 2018. –c.33-52
- 5.Соцкая.О.Т. Минералогические и геохимические особенности месторождений золото-сульфидновкрапленного типа южной части Яно-Колымского золотоносного пояса. Диссертации на соискание ученой степени кандидата геолог-минералогических наук /О.Т. Соцкая—Магадан, 2017.С. 47.



УДК 574/577

$E. A. Бондаревич^1$, $H. H. Коцюржинская^2$

СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПЛОДОВЫХ ТЕЛАХ СЪЕДОБНЫХ ГРИБОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАЙО- НОВ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Аннотация. В работе представлены данные о концентрации макроэлементов и некоторых микроэлементов в грибах Восточного Забайкалья. Выявлено значительное накопление калия и магния, особенно в сравнении с натрием и кальцием. Аномально высокие концентрации отмечались для алюминия, особенно в условиях техногенного воздействия. По биоадсорбции микроэлементов наибольшие значения отмечались для рубидия. Суммарное содержание изученных элементов максимальные значения имело для степного вида Agaricus bisporus и видов, собранных в лесах у города Читы.

Ключевые слова: макроэлементы, микроэлементы, грибы, биоадсорбция, Восточное Забайкалье.

Об авторах:

 $^{^{1}}$ К.б.н., доцент кафедры химии и биохимии $\Phi \Gamma EOV~BO~$ «Читинской государственной медицинской академии», Чита, e-mail: bondarevich84@mail.ru.

 $^{^2}$ К.б.н., доцент, зав. кафедрой химии и биохимии ФГБОУ ВО «Читинской государственной медицинской академии», Чита, e-mail: nata_nik_k@mail.ru.

E. A. Bondarevich, N. N. Kotsurzhinskaya

THE CONTENT OF SOME MACRO- AND MICROELEMENTS IN THE FRUIT BODIES OF EDIBLE FUNGI FROM VARIOUS PARTS OF THE EASTERN TRANSBAIKALIA

Abstract. The paper presents data on the concentration of macroelements and some microelements in the fungi of the Eastern Transbaikalia. A significant accumulation of potassium and magnesium has been revealed, especially in comparison with sodium and calcium. Abnormally high concentrations were noted for aluminum, especially under technogenic conditions. By bioadsorption of trace elements, the highest values were observed for rubidium. The total content of the elements studied was maximum for the steppe species Agaricus bisporus and species collected in the forests near the city of Chita.

Keywords: macronutrients, micronutrients, mushrooms, bioadsorption, Eastern Transbaikalia.

Введение

Съедобные грибы, произрастающие в различных природных зонах Восточного Забай-калья, являются популярным объектом сбора в летне-осенний период. Химический состав и вкусовые качества грибной продукции в значительной мере зависят от природно-климатических условий района сбора, почвенных факторов, симбиотических взаимосвязей в растительных сообществах. Известно [1, 2], что грибы наряду с питательными веществами, макроэлементами и эссенциальными микроэлементами, интенсивно накапливают и ксенобиотики, в частности тяжелые металлы. По этой причине грибы считаются хорошими индикаторами антропогенной нагрузки.

Целью работы было определение рентгенофлуоресцентным анализом уровня биоадсорбции макро- и некоторых микроэлементов в плодовых телах съедобных грибов.

1. Материалы и методы

Объектами исследования служили плодовые тела 7 видов съедобных грибов: Leccinum scabrum (Bull.) Gray (Подберёзовик обыкновенный), Lactarius deliciosus (L.) Gray (Рыжик настоящий), poд Russula Pers (род Сыроежка), Suillus luteus (L.) Roussel (Маслёнок обыкновенный), Agaricus bisporus (J.E. Lange) Imbach (Шампиньон двуспоровый), Suillus grevillei (Klotzsch) Singer (Маслёнок лиственничный), Leccinum versipelle (Fr. & Hök) Snell (Подосиновик жёлто-бурый). Определение видов проводили по материалам [3], номенклатура и грибов принята и сверена по Index Fungorum [4]. Отбор образцов проводили согласно общепринятой методике [5]. Плодовые тела грибов были собраны в окрестностях города Читы: пункт 1 — дачный кооператив «Забайкалец»; пункт 2 — спортивный комплекс «Орбита»; пункт 3 — урочище «Молоковка» (лес у автодороги) и пункт 4 (лесной массив). В Читинском районе: пункт 5 — окрестности посёлка Новая и пункт 6 — окрестности поселка Дровяная, и в Краснокаменском районе, пункт 7 — северный берег оз. Умыкий. Сбор грибов проводили в августе и сентябре 2010 года.

Количественное определение содержания химических элементов (в 2-х кратной аналитической повторности) выполнено методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS, Germany) на базе лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии СО РАН (г. Иркутск). Полученные данные были подвергнуты математико-статистической обработке с помощью статистического пакета Microsoft Excel 2010 и PAST 3.0 [6].

2. Результаты и их обсуждение

Изучение количественного содержания макро- и микроэлементов в съедобных грибах выявил следующие особенности. По содержанию ионов щелочных металлов у всех видов грибов отмечалось высокое содержание калия (табл. 1). При этом максимальное накопление этого элемента отмечалось у А. bisporus, собранного в степи, в условиях засоления почв у бессточного озера Умыкий (пункт 5). Минимальные концентрации калия были зафиксированы у L. deliciosus (пункт 6), произраставшего в сосново-лиственничном лесу, в условиях сильного увлажнения почвы (табл. 1). У остальных видов содержание калия было около 15-20 тыс. мг/кг сухой массы, среднее содержание для всех проб составило 26700±3841,45 мг/кг.

Таблица 1 Содержание ионов металлов (макроэлементов) в плодовых телах съедобных дикорастущих грибов Восточного Забайкалья, мг/кг воздушно-сухой массы

оов восточного забанкалья, мі/кі воздушно-сухой массы						
№ пунктов	Виды грибов	Na	K	Mg	Ca	Al
Пункт 1	L. scabrum	111,5±10	30950±155,5	1145±30	500±70	393,5±40
	Russula	915±85	36250±185	1880±45	730±80	4196,5±315
Пункт 2	S. luteus	67,5±7	15645±150	835±20	605±70	441±30
	L. deliciosus	815,5±75	27605±150	1395±35	1170±90	3983±315
Пункт 3	L. deliciosus	98,5±9	27160±150	1130±30	480±70	462,5±35
Пункт 4	L. deliciosus	89,5±8	34405±170	980±30	530±70	368±30
Пункт 5	A. bísporus	744±70	60145±300	1675±40	300±60	393,5±30
Пункт 6	S. grevillei	240±10	21120±125	680±25	140±30	139±15
	B. versipellis	122±10	14400±110	610±20	80±20	61±7
	L. deliciosus	83±8	9210±120	810±20	357±60	237±20
Пункт 7	L. scabrum	151±15	22080±150	860±30	130±30	122±10
	S. grevillei	102±10	21430±150	870±30	155±40	140±12
ПДК		-	-	-	-	-

Содержание ионов натрия оказалось существенно меньшим, чем ионов калия и характеризовалось отличиями в концентрации на 1-2 порядка (рис. 1). Так максимальные количества этого элемента были выявлены для Russula (пункт 1) и $L.\ deliciosus$ (пункт 2), а минимум для $L.\ deliciosus$ (пункт 6). В целом вид $L.\ deliciosus$ характеризовался низкими значениями содержания натрия для большинства проб (табл. 1). Среднее содержания ионов натрия во всех пробах составило 299,08 \pm 92,88 мг/кг сухой массы.

Содержание калия в большинстве проб превышало содержание натрия на два порядка (в 100-200 раз), максимальные отличия были зафиксированы для *L. deliciosus* в окрестностях минерального источника «Молоковка» (пункты 3 и 4) и составляли 275,74 и 384,41 раза соответственно. Также очень высокие отличия в содержании ионов данных щелочных металлов было зарегистрировано для *L. scabrum* (пункт 1) (рис. 1). В среднем ионов калия было в 158,26 раза больше, чем натрия.

Содержание ионов магния и кальция имело схожие тенденции с предыдущими элементами. Концентрация магния во всех пробах превышала содержание кальция, однако эти отличия были не столь существенными (рис. 1). Наиболее интенсивно биоабсорбция магния наблюдалась у *Russula* (пункт 1), несколько меньшие значения отмечались для *A. bisporus* (пункт 5). Минимальное количество магния фиксировалось для *B. versipellis* (пункт 6) (табл. 1). Среднее содержание магния в плодовых телах грибов составило 1072,5±114,01 мг/кг.

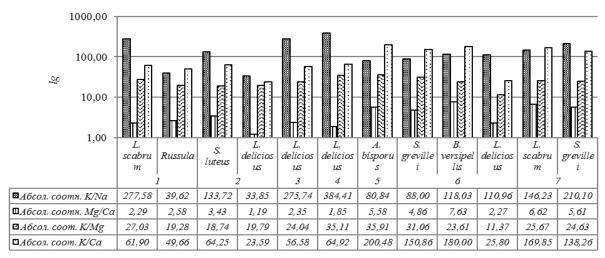


Рис. 1. Абсолютное соотношение содержания концентраций ионов щелочных и щелочноземельных металлов, выраженных в логарифмированной форме

По концентрации ионов кальция максимум выявлен для Russula (пункт 1), а минимум B. versipellis (пункт 6). Среднее содержание этого элемента составляло $431,41\pm90,46$ мг/кг сухой массы. Характер накопления кальция, выявленный в ходе исследования, согласуется с данными других авторов [7, 8], согласно которым шляпочные грибы содержат значительно меньшие количества этого макроэлемента, в сравнении с растениями.

По соотношению содержания ионов магния к кальцию наибольшие значения зафиксированы для B. versipellis (пункт 6) и L. scabrum (пункт 7) (рис. 1), а наименьшие для L. deliciosus (пункт 2). В среднем магния было в 3,68 раз больше, чем кальция.

Абсолютное соотношение концентраций ионов калия к магнию и кальцию выявило отличие их биоабсорбции, при этом содержание калия на 1-2 порядка превышало уровни накопления щелочноземельных металлов (рис. 1). Максимальные отличия в паре К/Мд были зафиксированы для *А. bisporus* (пункт 5) и *L. deliciosus* (пункт 4). Среднее соотношение ионов 24,89. Сравнение абсолютных концентраций калия и кальция выявило наиболее интенсивную биоабсорбцию для *А. bisporus* (пункт 5) и несколько меньшую для *S. grevillei* (пункт 6) (рис. 1). Среднее соотношение 66,54.

Чрезвычайно интересным оказалось высокое содержание у грибов ионов алюминия, которые для большинства живых организмов не является эссенциальными. Концентрация этого металла превышала содержание ионов натрия более чем в половине проб (табл. 1). Максимальные значения отмечались у Russula (пункт 1) и L. deliciosus (пункт 4), при этом они было более чем в 14 раз больше среднего содержания в других пробах (275,75±47,94 мг/кг). Минимальное содержание алюминия было зафиксировано у В. versipellis (пункт 6) (табл. 1). Среднее содержание этого элемента в грибах (с учетом аномальной площадки) составляло 911,425±430,59 мг/кг сухой массы. Факт высокого уровня накопления алюминия интересен с позиции последующего поступления этого токсиканта со съедобными грибами в организм человека. Некоторыми авторами [9, 10] отмечается высокая взаимосвязь поступления ионов этого элемента и вероятностью развития нейродегенеративных патологий (например, болезни Альцгеймера) и остеопороза. Это связано со способностью алюминия конкурировать с кальцием и магнием, а также приводить к нарушению обмена и некоторых микроэлементов (цинка, селена, марганца) [9]. Безопасным считается поступление 5-10 мг/сут. алюминия, который выводится почками [9].

По уровню биоадсорбции микроэлементов s-металлов грибы из различных районов Забайкалья имели следующие особенности. Для всех проб отмечено активное накопление рубидия (табл. 2). Максимум накопления этого микроэлемента выявлен для *L. scabrum* (пункт 1), минимум для *A. bisporus* (пункт 5) (табл. 2). Среднее содержание рубидия, с учетом пункта 1 с аномальным содержанием микроэлемента, составляло $81,04\pm32,39$ мкг/кг сухой массы, без него $-51,0\pm13,28$ мкг/кг.

Таблица 2 Содержание ионов s-металлов (микроэлементов) в плодовых телах съедобных дикорастущих грибов Восточного Забайкалья, мкг/кг воздушно-сухой массы

	Tphood Boots more successfully and by the manager						
№ площадок	Виды грибов	Rb	Sr	Ba			
Пункт 1	L. scabrum	411,45±12,5	4,7±0,5	10,35±3,3			
	Russula	73,85±3,8	24,75±1,5	33,5±7,5			
Пункт 2	S. luteus	105,55±5,25	7,3±0,75	10,05±2,9			
	L. deliciosus	95,7±4,25	36,75±1,8	43,55±10,5			
Пункт 3	L. deliciosus	118,45±5,75	75 7,45±0,6 8				
Пункт 4	L. deliciosus	82,6±4	5,75±0,75	8,75±2,75			
Пункт 5	A. bísporus	2,2±0,5	7,75±0,8	6,15±1,95			
Пункт 6	S. grevillei	22,3±2,1	1,4±0,4	5,2±1,65			
	B. versipellis	16±1,5	1±0,3	5±1,7			
	L. deliciosus	14,8±1,5	1,5±0,5	5,5±1,8			
Пункт 7	L. scabrum	13±1,5	1±0,3	5±1,5			
	S. grevillei	16,6±1,5	1,5±0,5	3,3±1,1			
ПДК		-	-	-			

Стронций и барий содержались в грибах в заметно меньших количествах (табл. 2). Их максимальное накопление отмечалось для L. deliciosus (пункт 2), а минимальные значения для B. versipellis (пункт 6) и L. scabrum (пункт 7). Среднее содержание ионов стронция $-8,40\pm3,19$ мкг/кг, бария $-12,08\pm3,67$ мкг/кг.

Таблица 3 Содержание некоторых неметаллов в плодовых телах съедобных дикорастущих грибов Восточного Забайкалья

№ площа-	Виды грибов	Si	P	S	Cl	Br
док			мкг/кг			
Пункт 1	L. scabrum	1290±60	7315±50	3075±60	985±60	2,1±0,7
	род Russula	11442±285	5620±50	1490±30	2175,5±21	5,4±1,5
					0	
Пункт 2	S. luteus	1170±60	4185±40	2090±25	285±110	<1
	L. deliciosus	12455±310	7315±50	3075±40	985±50	<1
Пункт 3	L. deliciosus	1075±50	5330±50	1810±40	860±60	1,2±0,35
Пункт 4	L. deliciosus	915±45	7650±55	3305±60	2150±200	11,75±2
Пункт 5	A. bísporus	1290±60	7315±380	3075±60	7965±200	3,7±1,2
Пункт 6	S. grevillei	326±45	5160±35	2055±25	303,5±30	2,7±0.85
	B. versipellis	122±50	4600±40	3600±30	288±30	2±0,6
	L. deliciosus	340±30	2500±30	1280±25	170±20	<1
Пункт 7	L. scabrum	211±20	5870±40	2900±20	400±30	3±0,9
	S. grevillei	235±20	6980±50	1950±20	380±40	<1
	ПДК	-	-	-	-	-

По содержанию соединений и ионов неметаллов выявлены следующие особенности. Кремний имел максимальные значения биоадсорбции у L. deliciosus (пункт 2) и Russula (пункт 1), однако в большинстве проб содержание этого элемента оказалось значительно меньшим (табл. 3). Минимальное содержание кремния отмечалось у B. versipellis (пункт 6). Среднее содержание этого микроэлемента (с учетом аномального содержания в пунктах 1 и 2) – $2572,58\pm1272,24$ мг/кг, без учета аномалий – $697,4\pm155,02$ мг/кг.

Содержание биогенных фосфора и серы было более равномерным; максимум по содержанию фосфора отмечался для L. deliciosus (пункты 4 и 2), и A. bisporus (пункт 5) (табл. 3). Минимальное количества этого элемента было зафиксировано у L. deliciosus (пункты 6). Показатели содержания серы отмечали её наибольшие цифры для B. versipellis (пункт 6), а наименьшие для L. deliciosus (пункт 6). Среднее содержание фосфора в плодовых телах грибов составляло $5820\pm454,79$ мг/кг, а серы $2475,41\pm224,55$ мг/кг.

Количество хлора в большинстве проб было меньшим, чем фосфора и серы, и близким по значениям к содержанию кремния (табл. 3). Максимальные количества этого макроэлемента отмечались для *A. bisporus* (пункт 5), минимальные для *S. luteus* (пункт 2) и *B. versipellis* (пункт 6). Среднее содержание хлора в грибах, с учетом *A. bisporus* 1412,25±628,45 мг/кг, без учета аномального содержания — 816,55±219,31 мг/кг. Выявленный уровень биоадсорбции хлора оказался на нижнем пределе концентраций, отмечаемый для грибов (2380-32000 мг/кг) [8, 11].

Микроэлемент бром в большинстве проб имел низкие показатели содержания (средняя концентрация $2,95\pm0,89$ мг/кг), с максимумом у *L. deliciosus* (пункты 3) и минимумом у *S. luteus* (пункт 2), *L. deliciosus* (пункты 2) и *S. grevillei* (пункт 7) (табл. 3). Полученные по накоплению брома данные соответствуют нижнему уровню накопления микроэлемента в шляпочных грибах [8].

Суммарное количество изученных химических элементов в грибах имело следующую тенденцию биоадсорбции в зависимости от видов и мест сбора (рис. 2). Минимальные значения суммарного накопления отмечены для наиболее экологически чистых районов — пункты 6 и 7, расположенных вдали от крупных источников загрязнения у видов *L. deliciosus*, *B. versipellis*, *S. grevillei*. Кроме того минимальные значения отмечались и для *S. luteus* (пункт 2), хотя площадка расположена в условиях высокой антропогенной нагрузки и, по-видимому, такой характер накопления отражает эколого-биологические особенности вида и его низкую аккумулирующую способность на фоне бедных по макроэлементам субстратов (рис. 2).

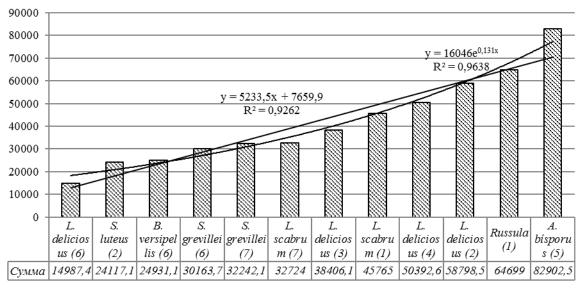


Рис. 2. Суммарное содержание макро- и микроэлементов в грибах (пункты сбора указаны цифрой в скобках у видового названия)

Виды грибов собранные в окрестностях города Читы характеризовались высокими значениями суммарного количества элементов. При этом для рода Russula (пункт 1) по многим показателям происходило интенсивное поступление и накопление макро- и микроэлементов (сумма количеств изученных элементов составляла 64699,02 мг/кг). Вероятно, это связано с быстрым ростом биомассы этого вида и условиями его произрастания. Максимальные значения суммарного накопления отмечались для A. bisporus (пункт 5) – 82902,5 мг/кг, что можно объяснить особенностями местообитания вида и экологическими условиями района. Пробы собраны в окрестностях бессточного озера, в которое происходит сброс сточных вод от г. Краснокаменска. Также район исследования является бессточным и характеризуется степными ландшафтами, с выраженным дефицитом влаги в течение всего теплого периода года. Таким образом, на фоне интенсивного поступления в почву и грибы химических элементов наблюдается интенсивный процесс испарения влаги из плодовых тел и концентрирование макро- и микроэлементов.

Распределение видов грибов в ряду увеличения суммарного накопления макро- и некоторых микроэлементов характеризуется высокими значениями коэффициента аппроксимации (для линейной зависимости — 0,926, для экспоненциальной — 0,964). Данная особенность позволяет распределить уровни накопления в зависимости от географического положения мест сбора. В условиях более интенсивной техногенной нагрузки грибы активнее адсорбировали соединения, содержащие изученные химические элементы.

Зависимости накопления макро- и микроэлементов в зависимости от структуры плодового тела (губчатое или пластинчатое), отмечаемое у других авторов [1] не обнаружено.

Оценка уровня значимости с использованием непараметрического критерия Краскала-Уоллиса [6] по совокупности признаков у вида *L. deliciosus*, отмечаемого в нескольких пунктах, не выявило достоверных отличий. Аналогичный анализ между видами также не позволил выявить значимых отличий.

В целом уровни накопления химических элементов у исследованных видов оказались сопоставимыми с данными других авторов региона [2] и сопредельных территорий [8, 12, 13].

Библиографический список

- 1. Гладышев В. П. Мониторинг тяжелых металлов в грибах и грибной продукции Томской области / В. П. Гладышев, Н. М. Мордвинова, Е. В. Колесникова // Гигиена и санитария. 2001. № 2 С. 51-53.
- 2. Лескова О. А. Содержание макро- и микроэлементов в дикорастущих грибах Забайкальского края / О.А. Лескова, А.П. Лесков // Ученые записки ЗабГУ. -2017. -№ 1 C. 26-30.
- 3. Корсун О. В. Природа Забайкалья: грибы и лишайники / О. В. Корсун. Чита : Экспрессиздательство, 2010.-176 с.
- 4. Fingal Names // CABI Databases. Wallingford: CABI Bioscience [Electronic resource], 2007. Mode of access: http://www.indexfungorum.org/Names/names.asp. 15.12.2017.
- 5. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами / под ред. Н. Г. Зырина, С. Г. Малахова. М. : Гидрометеоиздат, 1981.-109 с.
- 6. Hammer Ø. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis / Ø. Hammer, D. A. T. Harpe, P. D. Ryan // Palaeontologia Electronica. 2001. Vol. 4. № 1. P. 9.
- 7. Uptake of elements by fungi in the Forsmark area / K. J. Johanson [et al.]. TR-04-06. Stockholm, 2006. 86 p.
- 8. Отнюкова Т. Н. Макромицеты как биоиндикаторы загрязнения окружающей среды территории г. Красноярска и его окрестностей / Т. Н. Отнюкова, А. М. Жижаев, Н. П. Кутафьева, А. Т. Дутбаева // Вестник Крас Γ АУ. -2012.- № 11-C. 101-113.
- 9. Панченко Л. Ф. Клиническая биохимия микроэлементов / Л. Ф. Панченко, И. В. Маев, К. Г. Гуревич. М.: ГОУ ВУНМЦ МЗ РФ, 2004. С. 100–103.
- 10. Барашков Γ . К. Медицинская бионеорганика. Основы, аналитика, клиника / Γ . К. Барашков. М. : БИНОМ, 2011. С 420–422.
- 11. Kalaċ P. Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: A review for the period 2000-2009 / P. Kalaċ // Food Chemistry. 2010. V. 122. P. 2–19.
- 12. Горбунова И. А. Тяжёлые металлы и радионуклиды в плодовых телах макромицетов в Республике Алтай / И. А. Горбунова // Сибир. экол. журн. -1999. -№ 3. C. 277-280.
- 13. Бакайтис В. И. Содержание макро- и микроэлементов в дикорастущих грибах Новосибирской области / В. И. Бакайтис, С. Н. Басалаева // Техника и технология пищевых производств. -2009. −№ 2. -С. 73–76.



УДК 553.08

В.И. Вострецов ¹, Ю.И.Тарасова ², А.Е. Будяк ³

ПЕТРОГРАФО-МИНЕРАГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД РУДНОЙ ЗОНЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЫКАНСКОЕ

Аннотация. Золоторудное месторождение «Ыканское» расположено в Мараканском рудном узле, в зоне амфиболитовой фации регионального метаморфизма. В 2017 году нами были отобраны материалы для более детального изучения объекта. Данные тезисы — первый этап нашего изучения этой территорий, в которой мы рассматриваем минеральный состав и делаем выводы об этапах формирования месторождения.

Ключевые слова: Бодайбинский район, золото, петрографо-минераграфические исследования, черные сланцы

Об авторах:

^1accnupaнт, инженер-исследователь Институт геохимии CO PAH им. А.П. Виноградова, Иркутск, vvost@igc.irk.ru

 $^{^{^{\circ}2}}$ кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Институт геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова, Иркутск

^{^3}кандидат геолого-минералогических наук, зам директор, Институт геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова, Иркутск

V.I. Vostretsov, Y.I. Tarasova, A.E. Budyak

PETROGRAPHIC AND MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF THE YKAN DEPOSIT

Abstract. The gold ore deposit "Ykan" is located in the Marakan ore site, in the zone of the amphibolite facies of regional metamorphism. In 2017, we selected materials for a more detailed study of the facility. These theses - the first stage of our study of this area, in which we consider the mineral composition and draw conclusions about the stages of the formation of the deposit.

Keywords: Bodaibo region, gold, petrographic-mineralogical studies, black shales.

Введение

Ленский золотоносный район уже несколько десятилетий приковывает внимание специалистов со всего мира. Эксплуатация россыпных месторождений ведется здесь с середины XIX века, а в XX веке были открыты и коренные источники золота. В 1961 году было открыто крупнейшее месторождение России — Сухой Лог (2,7 тыс. тонн золота на январь 2016). В последующем был открыт ряд крупных и средних объектов — Высочайшее, Вернинское, Красное и др. Объединяет все эти месторождения то, что они расположены в центральной части Бодайбинского синклинория, в зоне зеленосланцевой фации регионального метаморфизма [1]. Долгое время считалось, что это является главным фактором для образования коренного месторождения и за границей зеленосланцевой фации, рудных объектов быть не может [2].

Мараканский рудный узел приурочен к породам эпидот-амфиболитовой или амфиболитовой фации регионального метаморфизма и считался районом исключительно россыпного золота. [2, 3] Во второй половине 80-х годов XX века, в результате тематических, поисковых и поисково-оценочных работ, под руководством Иванова А.И. удалось обнаружить месторождения коренного золота и обосновать модель формирования золоторудных объектов,

в условиях метаморфизма превышающих фацию зеленых сланцев [3]. Рудный узел включает в себя два золоторудных месторождения (Ожерелье и Ыканское) и ряд перспективных рудопроявлений.

Месторождение Ыканское залегает в породах аунакитской свиты (аи). Также в пределах рудовмещающей антиклинали, отмечаются вачская (vč) и анангрская (ап) свиты вендского возраста, структурно перекрывающие рудную зону месторождения. В структурном плане это крыло Маракано-Тунгуской синклинали со сложной системой зон рассланцевания надвиговой природы. Надвиговая природа обусловлена деформацией линейных складок гранитогнейсовыми куполами Мамской группы. На исследуемом объекте эти деформации проявляются в формировании зон рассланцевания (рис. 1) [3].

Нами был проведен отбор, подготовка проб и их петрографо-минераграфическое исследование. Пробы были взяты из скважины 19 и непосредственно из карьера. Было составлено описание и по наиболее интересным образцам изготовлены препараты — шлифы и аншлифы для дальнейшего более детально микроскопического изучения.

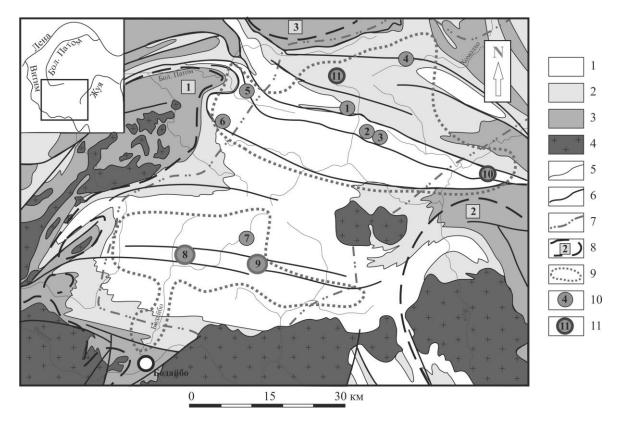


Рис. 1 Схематизированная геологическая карта Бодайбинского района [по Иванову, 2009] 1–3 – рифейско – вендские отложения: 1 – венд, бодайбинская серия (аунакитская, вачская, анангрская, догалдынская и илигирская свиты), 2 – средний-верхний рифей, ныгринская серия (бужуихтинская, угаханская, хомолхинская и имняхская свиты), 3 – средний рифей, баллаганахская серия (хорлухтакская, хайвергинская, бугорихтинская и бодайбинская свиты); 4 – верхнепалеозойские гранитойды конкудеро-мамаканского комплекса; 5 – геологические границы; 6 – главные разрывные нарушения; 7 – изограда биотита регионального метаморфизма; 8 – границы внешних деформационных зон гранитогнейсовых купольных структур (1 – Мамской группы, 2 – Верхнее-Жуинской, 3 – Верхнее-Хайвергинской); 9 – основные золотороссыпные районы; 10 – золоторудные месторождения (1 – Сухоложское, 2 – Вернинское, 3 – Невское, 4 – Высочайшее, 5 – Ожерелье, 6 – Ыканское, 7 – Догалдынская жила, 8 – Кавказ, 9 – Капыловское); 11 – потенциальные золоторудные месторождения (рудные зоны с промышленными параметрами: 10 – в Светловском и 11 – в Верхне-Угаханском рудных полях). [4]

Петрографическое исследование

Петрографическое исследование проводился на микроскопе Микромед-Полар 3. По результатам анализа, были выделены три группы пород (рис. 2):

- 1. Кварцевые метапесчаники.
- 2. Кварц-(хлорит)-мусковитовые сланцы
- 3. Кварцевые и кварц-полевошпатовые жилы

Кварцевые метапесчаники. Структура – лепидогранобластовая. Текстура – массивная, сланцеватая. Метапесчаники неравномернозернистые – от средних зерен – размером 0,5–0,7 мм, до мелких – 0,05–0,2 мм. Градация зернистости может прослеживается в одном шлифе, где наблюдается переслаивание – крупных и мелких зерен. Метапесчаники сложены зернами кварца (средний размер – 0,1–0,4 мм.), которые преобладают в породе – до 95%. В обломках также встречаются зерна полевых шпатов, плагиоклазов. Форма зерен – вытянутая по сланцеватости. Вокруг зерен кварца иногда наблюдаются каймы регенерации. Зерна кварца интенсивно замещаются мусковитом, хлоритом и кальцитом.

Цемент — базальный и поровый. В процентом соотношений — от 30 до 50 %. Представлен в большинстве чешуйками мусковита (0.05-0.2 мм) — до 90%, изредка чешуйками хлорита (0.1-0.2 мм) — 10%. Цемент сильно перекристаллизован.

Содержание углеродистого вещества (УВ) достигает 2 %. УВ распространено неравномерно в виде прожилков.

Из акцессорных минералов самый распространенный турмалин. Наблюдается в виде окатанных и угловатых зерен, размером 0.05-0.3 мм, светло-коричневого цвета. Турмалин имеет зональное строение. Циркон хорошо различается по шагреневой поверхности и высокому рельефу. Зерна округлой формы, размером 0.05-0.2 мм, темно-коричневого цвета.

Новообразованные: Кальцит растет по обломкам, образуя аллотриоморфнозернистые формы. Размер зерен — от 0.05 до 0.4 мм. Рутил присутствует в виде включений в кварцевых зернах, игольчатой и округлой формы, размером от 0.01 до 0.3 мм. Цвет темно-бурый. Ассоциирует с рудными минералами.

Непрозрачные рудные минералы – образуют неровные, линзовидные, вытянутые вдоль сланцеватости скопления, длиной до 5–6 мм по длинной оси. Они обрастают по периферии зернами кварца и чешуйками хлорита, а также рутилом, содержат включения мелких зерен кварца и мусковита.

Кварц-(хлорит)-мусковитовые сланцы. Структура — лепидогранобластвая. Текстура — сланцеватая, плойчатая. Сложены чешуйками мусковита, реже хлорита и мелкими зернами кварца. Размер чешуек — от 0,05 до 0,2 мм. Мелкие вытянутые по сланцеватости зерна кварца, размером в среднем менее 0,05 мм. Наблюдаются линзовидные образования с перекристализованными зернами кварца размером 0,2—0,3 мм и чешуйками мусковита.

Большое содержание (до 5%) углеродсодержащего вещества, распространенного вдоль сланцеватости.

Из акцессорных минералов распространены турмалин, циркон и флоренсит. Турмалин представлен мелкими округлыми зернами, размером в среднем 0,02–0,05 мм. Флоренсит сложен идиоморфными кристаллами, размером 0,05–0,3 мм (рис. 2 б).

Наблюдаются редкие реликты гранатов, размером от 0,05 до 0,2 мм, сильно корродированные, замещенные чешеуйками мусковита и хлорита.

Из новообразованных распространены идиоморфные зерна карбоната, ромбической формы до 1 мм, по длиной оси (рис. 2 в). Непрозрачные рудные минералы наблюдаются как в виде идиоморфных кристаллов, так и виде линзовидных скоплений, расположенных вдоль сланцеватости, размером от 0,2 до 3,5 мм.

Кварц-полевошпатовые жилы. Отобраны в карьере, в пределах рудной зоны. Жилы несогласно секут толщу вмещающих пород. Размер от нескольких миллиметров до десятков сантиметров. Текстура — массивная. Структура — гетерозернистая. Основную массу пород этого типа слагают крупные зерна кварца и полевого шпата. Кварц представлен разными по размеру зернами от совсем мелких — 0.01—0.02 мм, до крупных — 8—10 мм. Характерно волнистое и мозаичное погасание. В зернах кварца наблюдается трещиноватость, большинство

трещин пустые, в редких случаях в них развиваются мелкие зерна кварца, результат рекристаллизации. В кварцевых зернах присутствуют углистое вещество и наблюдаются небольшие зерна железомагнезиальных карбонатов, в целом они довольно чистые, в отличие от полевых шпатов (рис. 2 г). Полевые шпаты представлены альбитом, размером до 6–8 мм, образуют крупные таблитчатые кристаллы с полисинтетическими двойниками. Корродированны, интенсивно замещаются чешуйками мусковита, зернами кальцита и мелкими зернами кварца.

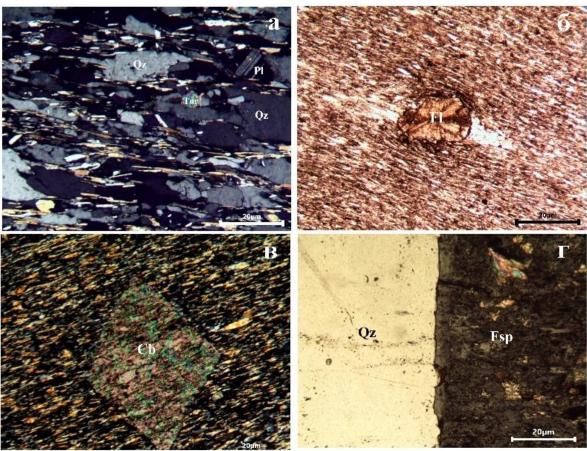


Рис. 2. Петрографические разновидности пород:

а) среднезернистый кварцевый метапесчаник в скрещенных николях; б) кристалл флоренсита в кварц-мусковитовом сланце в параллельных николях; в) идиоморфные ромбические зерна карбоната в сланце при скрещенных николях; г) контакт более «чистого» кварца и более «грязного» полевого шпата при скрещенных николях.

Минераграфическое исследование

Сульфидная минерализация представлена:

В рудном интервале развиты золотоносные маломощные просечки и зонки сульфидизации в местах гофрировки сланцеватости (кварц)-пирротинового состава. Пирротин представлены тонкозернистыми агрегатами, макроскопически видимые кристаллы отсутствуют.

Ниже рудного интервала, где появляется тонкое кварцевое и кварц-сульфидное прожилкование, появляется крупнокристаллическая пиритовая минерализация, как вкрапленная в породах, так и формирующаяся в кварцевых и кварц-пирротиновых прожилках.

Кристаллы пирита достигают значительных размеров (0,5–1,0 см), превышающих мощность прожилков, и внедряются во вмещающие породы. Кристаллы объединяются в агрегаты, интенсивно трещиноваты, брекчированны. Вкрапленная пиритовая минерализация представлена в виде порфиробластов с овальными включениями пирротина и халькопирита, а также реликтов вмещающей породы, пластинками мусковита.

При значительном повышении температуры в результате процессов метаморфизма происходит замещение более раннего идиоморфного пирита пирротином. Этот процесс замещения, который был экспериментально доказан, происходит по формуле:

Пирротин встречается в виде прожилковидных выделений и агрегатов. Отмечается общая четкая приуроченность сульфидизации к плоскостям рассланцевания. Пирротин интенсивно корродирован. По периферии в виде каемок и по трещинам в агрегате развиваются скелетные агрегаты магнетита и титаномагнетита. Кроме магнетита по трещинам развиваются нерудные минералы.

Арсенопирит визуально выявляется только в пределах золоторудной зоны, где образует вкрапленность крупных (до 5-8 мм) кристаллов, ориентированных по сланцеватости. При этом пластинки мусковита в ассоциации с арсенопиритом не меняют своего первоначального направления, что свидетельствует о более позднем развитии арсенопирита.

Халькопирит устанавливается в ассоциации с пирротином, развиваясь с ним в единых агрегатах. Характер совместных выделений халькопирита и пирротина указывает на их одновременное образование. Чаще всего халькопирит отмечается в виде изометричных, угловатых выделений в пирротине. Значительно реже халькопирит отмечается в виде округлых включений в пирите.

Магнетит встречается в виде двух разновидностей:

- Магнетит, развивающийся по пирротину в виде каймы или изометричных выделений. Совместно с магнетитом в незначительном количестве развивается титаномагнетит.
- Самостоятельные выделения скелетного или массивного магнетита во вмещающих породах. Вероятнее всего, в этом случае магнетит полностью заместил первичный минерал. Учитывая отсутствие даже редких реликтов, установить минерал, по которому развивается магнетит, невозможно

В аншлифах установлен марказит, представленный в виде колломорфно-зональных выделений, развивающихся по пирротину.

Золото встречается в ассоциации с пирротином. Установлено мелкое вытянутое выделение пирротина с тонким округлым включением самородного золота. Размер включения золота около 7 мкм. Форма золотины компактная, округлая, комковатая. Цвет золота в основном ярко-желтый. Рельеф поверхности – неровный шероховатый, поверхность чистая (рис. 3).

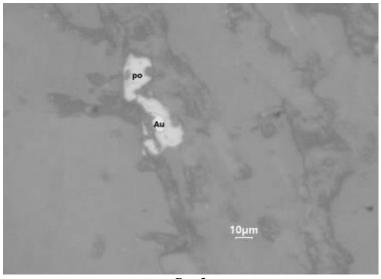


Рис.3 Включение самородного золота в пирротине.

Выводы

По результатам проведенных исследований было выделено несколько стадий образования месторождения, которые хорошо согласуются с моделью, разработанной Ивановым А.И. [3]:

- 1. Седиментация накопление и уплотнение мелких обломков. В бассейне идет накопление разнообразного материала от более крупных обломков до 1 мм до тонкодисперсных менее 0,01 мм. Состав хлорит, мусковит, кварц, также в небольших процентах (до 10 %) встречаются зерна полевых шпатов, плагиоклазов. Из акцессорных наблюдаем турмалин, циркон, флоренсит.
- 2. Стадии катагенеза и диагенеза, где происходило преобразование рыхлых обломков в породу и в дальнейшем их минералого-химические изменения. На данном этапе происходит уплотнение породы, достигая стадии катагенетических трансформаций, ее дегидратация и цементация осадка.
- 3. Стадия прогрессивного метаморфизма, связанная с внедрением гранитов Мамского комплекса, которая привела к общему окварцеванию породы, (появление кварцитов), появлению высокотемпературных граната и биотита. [3] Также на этой стадии произошло внедрение кварц-полевошпатовых жил. Стадию прогрессивного метаморфизма, в образцах, использованных в данном исследовании, проследить удалось, только лишь по единичным реликтам граната, сильно претерпевшими мусковитизацию и хлоритизацию, что может быть объяснено подавляющим наложенным процессом метасоматической проработки пород, связанной с этапом регрессивного метаморфизма.
 - 4. Стадия регрессивного метаморфизма

После внедрения гранитов мамского комплекса, происходит длительный и медленный этап ретроградного метаморфизма. Здесь выделяется две стадии [2]: первая стадия – связана с рассланцеванием пород при диафторезе (ретроградный метаморфизм). Здесь наблюдается интенсивная хлоритизация и мусковитазация пород. В шлифах отчетливо видно замещение обломочного материала чешуйками хлорита и мусковита.

На этой же стадии происходило образование основной рудной минерализации, проявленное в выделении золото-сульфидной ассоциации и образования тонких скоплений магнетита и коркообразных выделения марказита колломорфно-зональной формы.

Библиографический список

- 1. *Будяк А. Е., Горячев Н. А., Скузоватов С. Ю.* Геодинамические предпосылки формирования масштабного оруденения южного обрамления Сибирского кратона в протерозое // Доклады академии наук. 2016. Т. 470. № 5. С. 562–565.
- 2. *Буряк В. А.* Метаморфогенно-гидратермальный тип промышленного золотого оруденения // Новосибирск.: Наука, 1975. С. 46.
- 3. *Иванов А. И.* Месторождение «Ыканское» новый тип коренных месторождений золота сульфидного типа в Бодайбинском рудном районе // Известия Сибирского отделения. Секции наук о Земле РАЕН, № 1. 2009.
- 4. *Иванов А. И.* Месторождение «Ожерелье» новый тип коренных месторождений золота в Бодайбинском рудном районе // Известия Сибирского отделения. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2008. № 6 С. 14-25.
- 5. *Иванов А. И.* Золото Байкало-Патома (геология, оруденение, перспективы). М.: ФГУП ЦНИГРИ, 2014. 215 с.
- 6. *Tomkins A. G.* Windows of metamorphic sulfur liberation in the crust: Implications for gold deposit genesis // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 79, 3246–3259.



УДК 551.46

А. С. Грязнова¹, С. А. Силантьев², М. В. Портнягин³, К. Хернле⁴

ПЕТРОГРАФИЯ И ГЕОХИМИЯ ПЛУТОНИЧЕСКИХ ПОРОД ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ХРЕБТА ШИРШОВ (БЕРИНГОВО МОРЕ)

Аннотация. Изучено строение земной коры в центральной части хребта Ширшова, расположенного в восточном секторе задугового бассейна Берингова моря. Хребет Ширшова, судя по данным полученным в ходе проведения в 2016г. 249-го рейса немецкого НИС «Зонне», является типичным задуговым центром спрединга. Приводятся предварительные результаты петролого-геохимического изучения плутонических пород, драгированных в этом регионе.

Ключевые слова: Хребет Ширшов, петрология, геотермобарометрия

Об авторах:

¹ аспирант ГЕОХИ РАН, г. Москва, anastagr@yandex.ru

A. S. Gryaznova, S.A. Silantyev, M.V. Portnyagin, K. Hernle

PETROGRAPHY AND GEOCHEMISTRY OF PLUTONIC ROCKS OF THE CENTRAL PART OF THE SHIRSHOV RANGE (THE BERING SEA)

Annotation. The structure of the earth's crust in the central part of the Shirshov ridge, located in the eastern sector of the back-arc basin of the Bering Sea, has been studied. The Shirshov ridge, judging from the data received during the holding in 2016. 249th cruise of the German SO "Sonne", is a typical back-arc center of spreading. Preliminary results of petrological-geochemical study of plutonic rocks dredged in this region are given.

Keywords: Shirshov ridge, petrology, geothermobarometry

Хребет Ширшова располагается в западной части Берингова моря, вытянут субмеридионально, и разделяет Командорскую и Алеутскую глубоководные котловины. Происхождение хребта Ширшова дискуссионно. Предполагается, что этот хребет имеет островодужное [9] или спрединговое [7] происхождение. Первое предположение подтверждается находками пород андезитового состава, с возрастом 27.8 млн лет [2]. Данные о возможной спрединговой природе этого хребта были получены при проведении 29-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев» в 1982 году, в ходе которого была составлена коллекция коренных пород, драгированных в северной и центральной части хребта. Настоящая работа посвящена изучению коллекции из 34 образцов, отобранных в ходе проведения 249-го рейса НИС «Зонне». В ходе данного рейса были драгированы плутонические породы, представленные различными петрографическими типами расслоенного комплекса. Опробование проходило на западном склоне хребта на станциях 112 и 114 (Табл.1).

С помощью микрозонда было исследовано 6 образцов, на станции 112 были произведены анализы по 5 образцам, со станции 114 был изучен один образец (рис.1). Они представлены следующими породами: пироксениты, серпентиниты, амфиболовый сланец, а также метагаббро. На станции 112 на поверхность были подняты породы, в основном представленные ультраосновными разновидностями. Это были гарцбургиты, пироксениты и дуниты, данные породы сильно изменены (серпентинизированы и имели тонкие пленки Fe-Mn гидроксида).

² д. г.- м. н, г.н.с, ГЕОХИ РАН, г. Москва, silantyev@geokhi.ru

³ к. г. - м. н., в.н.с., ГЕОХИ РАН, г. Москва, <u>mporthyagin@geomar.de</u>

⁴ PhD, Professor, GEOMAR, Kiel, Germany, khoernle@geomar.de

На этой же станции были драгированы ортоамфиболиты по габбро и метаосадочные породы, в то время как на станции 114 были подняты однородные сланцы. [11]

Среди драгированных ультраосновных пород преобладают апогарцбургитовые серпентиниты, состоящие из серпентина (90%), клинопироксена (3-4%), ортопироксена (1-2%), шпинели (1-3%) и магнетита (1%). Структура данных пород петельчатая, а текстура неоднородная. В многих образцах на фоне основной серпентиновой массы выделяются реститы субидиоморфных пироксенов, так же можно наблюдать достаточно большие скопления магнетитов и шпинелей, которые образуют либо достаточно крупные скопления в одной части шлифа, либо рассеяны по шлифу достаточно равномерно.

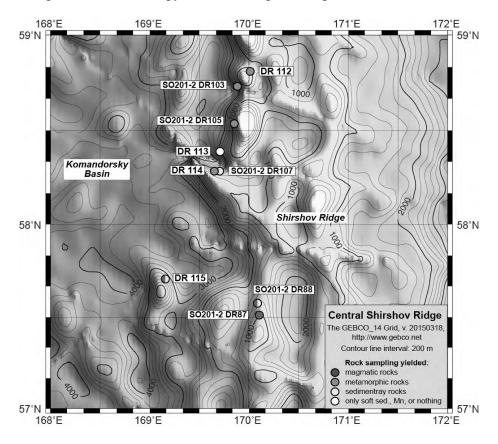


Рис. 1 Обзор рабочей зоны Центрального района Ширшова с местами драгирования Рис. 1 Обзор рабочей зоны Центрального района Ширшова с местами драгирования SO-249 и SO-201-2 (Карта расположения станций драгирования заимствована из [11])

Таблица 1

Расположение станции	ги глуоина отоора ооразп	ов [1.	IJ
Широта	Лолгота		7

Станция	Широта	Долгота	Глубина (м)
DR112	58°47.12'N	170°00.21'E	1909
DR112	58°47.07'N	169°59.38'E	1447
DR114	58°15.38'N	169°39.12'E	2739
DR114	58°14.95'N	169°38.72'E	2262

Пироксениты состоят из клинопироксена (15%), серпентина (80%), шпинели (5%), акцессорными минералами являются амфибол, кварц. Также присутствуют карбонатные жилы. В некоторых образцах наблюдаются остатки неизмененного оливина, к примеру, в образце DR112-6, который является оливиновым пироксенитом. Данные породы во многом схожи с серпентинитами, потому что достаточно сильно изменены, но в отличие от предыдущих образцов здесь сохранилось больше первичного пироксена, который обычно представлен в виде небольших ксеноморфных кристаллов, образуя скопления, среди серпентина. В данных образцах также можно найти достаточно большое количество шпинели равномерно распределенной по всей поверхности шлифов.

Габброиды из изученной коллекции представлены типичными офитовыми разновидностями (клинопироксен 20%, амфибол 40%, плагиоклаз 35%, шпинель 5%). Все габброиды в различной степени уралитизированы. Текстура данных образцов неоднородная, а структура неравномернозернистая, мелко-среднезернистая. Кристаллы плагиоклазов субидиоморфны. В породах наблюдается достаточно большое количество субидиоморфных кристаллов клинопироксена и амфибола. Шпинели наблюдаются в виде скоплений небольших кристаллов.

Амфиболы в данных породах в основном представлены магнезиальной роговой обманкой, также встречаются разновидности ряда тремолит-актинолит. Составы серпентинов варьируются в широких диапазонах. Клинопироксены в основном представлены диопсидом и в меньшей степени клиноэнстатитом. Плагиоклазы в основном представлены разновидностями ряда андезин-битовнит, также встречается вторичный альбит.

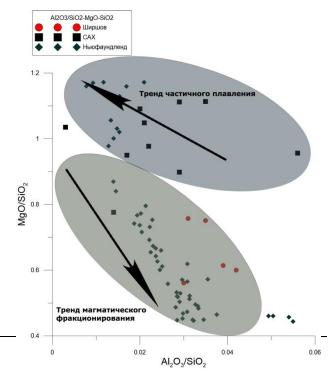
Шпинели в образцах пироксенитов и серпентинитов зональны. Центральная часть представлена хромистыми разновидностями шпинели (хромит), а кайма представлена более железистой составляющей (магнетит). Хромистость шпинели в серпентинитах различается от 0.34 до 0.87. При анализе минералов выявлены серпентины с различными содержаниями главных элементов в своем составе, за счет этого можно сказать по каким первичными минералам развивался серпентин. В образцах, где количество оксида NiO варьируется от 0.30 до 0.45 вес. % серпентин развивался по оливину. При повышенном содержании MgO (более 40 вес. %) можно выделить серпентин, резвившийся по ортопироксену. При повышенных содержаниях FeO (2.5-4 вес. %), Cr2O3(0.5-1.4 вес. %) выделяется серпентин по клинопироксену.

По результатам анализов на микрозонде проведен расчет температурных условий образований данных пород. Для расчета давления использован геобарометр, основанный на распределении алюминия в амфиболе [5, 8]. Рассчитанное давление составляет 6.44 кбар [5] и 6.67 кбар [8] с точностью ± 0.5 кбар.

Для определения температуры образования пород был проведен расчет по амфибол-пироксеновому термометру Л.Л.Перчука [1] на примере образца DR112-6 по трем амфиболам и четырем пироксенам. Измеренная таким образом температура составила около $1000\,^{\circ}$ C.

В изученных образцах были проанализированы отношения Al₂O₃/SiO₂ и MgO/SiO₂, ха-

рактер вариаций которых позволяет судить о генезисе ультраосновнах пород и позволяет разделять мантийные реститогенные перидотиты и продукты магматического фракционирования. Для сравнения были использованы составы мантийных реститов, слагающих внутренние океанические комплексы Срединно-Атлантического хребта [3,10], а также составы ультраосновных пород из офиолитовому комплекса Семаил (Оман) [4], образованного, как принято считать, в задуговом центр спрединга и составы пород офиолита Bay of Islands, Ньюфаундленд [6]. Рисунок 2 демонстрирует, что вариации состава ультраосновных пород хребта Ширшова соответствуют тренду магматического фракционирова-



ния, вдоль которого распологаются точки состава ультраосновных пород из расслоенных серий многих офиолитовых комплексов. С другой стороны, составы мантийных реститогенных перидотитов образую тренд, отражающий влияние частичного плавление и связанного с ним деплетирования мантийного субстрата.

При рассмотрении диаграммы AFM стоит отметить, что все изученные породы и породы, использованные для сравнения, представляют собой высокомагнезиальные разновидности ультраосновных пород (рис 3).

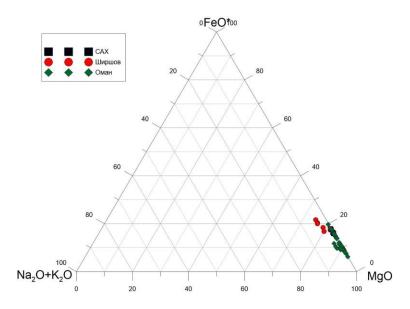


Рис. 3 Диаграмма AFM, с нанесенными данными по образцам из хребта Ширшова, океанического комплекса Срединно-Атлантического океана, а также из офиолитового комплекса Семаил.

В строении хребта Ширшов, по нашим данным, участвуют разнообразные петрографические типы магматических и метаморфических пород. Возможный геологический разрез хребта сложен базальтами, долеритами, габбро, апогарцбургитовыми серпентинитами, а также амфиболовыми сланцами. Эта ассоциация пород полностью соответствует классическому офиолитовому разрезу.

На данный момент геодинамическая позиция хребта Ширшова является предметом дискуссий. Однако, полученные нами данные свидетельствуют о том, что скорее всего хр. Ширшова можно рассматривать как реликт преобразованного в результате тектонических процессов и метаморфизма типичного задугового центра спрединга.

Работа выполнена при финансировании Российского фонда фундаментальных исследований, грант 18-05-00001а.

Библиографический список

- 1. Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. М., «Наука», 1970.320 с.
- 2. Сухов А.Н., Чехович В.Д., Ландер А.В., Пресняков С.Л., Лепехина Е.Н. Возраст фундамента подводного хребта Ширшова (Берингово море) по результатам исследования цирконов методом U-Pb SHRIMP // Докл. РАН. 2011. Вып. 439. № 2. С. 233–239.
- 3. Delacour A., Früh-Green G. L., Frank M, Gutjahr M., Deborah S. Kelley "Sr- and Nd-isotope geochemistry of the Atlantis Massif (30°N, MAR): Implications for fluid fluxes and lithospheric heterogeneity" Chemical Geology 254 (2008) 19–35

- 4. Godard M., Jousselin D., Bodinier J.-L. "Relationships between geochemistry and structure beneath a palaeospreading centre: a study of the mantle section in the Oman ophiolite" Earth and Planetary Science Letters 180 (2000) 133-148
- 5. Hammarstrom J. M., Zen E-An. Aluminium in hornblende: an empirical igneous geobarometer // Amer. Miner., 1986. V. 71. № 11/12. P. 1297-1313.
- 6. Komor S.C., Elthon D., Casey J.F. (1985) Mineralogic variation in a layered ultramafic cumulate sequence at the North Arm Mountain Massif, Bay of Islands Ophiolite, Newfoundland // Journal of Geophysical Research. 1985. V.90. NB9. PP.7705-7736.
- 7. Silant'yev S. A., Baranov B. V. and Kolesov G. M. Geochemistry and petrology of the Shirshov ridge amphibolites, Bering sea Translated from Geokhimiya, No. 12, pp. 1694-1705, 1985
- 8. Schmidt M.W. Experimental calibration of the Al-in-hornblende geobarometer at 650 C, 3.5-13.0 kbar. // Terra abstracts, 1991. V.3, N.1. P. 30.
- 9. Scholl, D., E. Buffington, and M. Marlow, Plate tectonics and the structural evolution of the Aleutian-Bering Sea region, Spec. Pap. Geol. Soc. Am., 151, 1-31, 197
- 10. Lawrence J. Tiezzi and Robert B. Scott "Crystal fractionation in cumulate gabbro, mid-atlantic ridge, 26oN" Journal of geophysical research, vol 85, №B10, 5438-5454, oct 10,1980
- 11. Werner R., Hoernle K., Hauff F. et al. RV SONNE Fahrtbericht / Cruise Report SO249 BERING Origin and Evolution of the Bering Sea: An Integrated Geochronological, Volcanological, Petrological and Geochemical Approach, Leg 1: Dutch Harbor (U.S.A.) Petropavlovsk-Kamchatsky (Russia), 05.06.2016-15.07.2016, Leg 2: Petropavlovsk-Kamchatsky (Russia) Tomakomai (Japan), 16.07.2016-14.08.2016. GEOMAR Report, N. Ser. 030. GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung. Kiel, 2016. 451 p.



УДК 550.42:551.4

А. С. Гусева¹, С. А. Устинов², В. А. Петров³

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ НА ТЕРРИТОРИИ НОВОЙ МОСКВЫ И ИХ СВЯЗЬ С НЕОТЕКТОНИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ*

Аннотация. На основе результатов аэрогамма-спектрометрической съёмки проведён анализ распределение радионуклидов на территории Новой Москвы. Создана цифровая модель рельефа и на её основе проведён линеаментный анализ. Это позволило установить связь между закономерностями распределения радионуклидов и каркасом неотектонических структур.

Ключевые слова: Новая Москва, линеаментный анализ, распределение радионуклидов.

Об авторах:

^1 Аспирант 1-го года обучения, м.н.с., ИГЕМ РАН, Москва, alexandra.guseva2011@yandex.ru.

^2 К.г.-м.н., м.н.с., ИГЕМ РАН, Москва, stevesa@mail.ru.

^3 Чл.-корр. РАН, д.г.-м.н., зам. директора, ИГЕМ РАН, Москва, vlad243@igem.ru.

A. S. Guseva, S. A. Ustinov, V. A. Petrov

SPATIAL REGULARITIES OF RADIONUCLIDES LOCALIZATION AT THE NEW MOSCOW TERRITORY AND THEIR RELATIONS WITH NEOTECTONIC STRUCTURES

Abstract. On the basis of aerogamma-spectrometric survey results the distribution of radionuclides on the territory of New Moscow was analyzed. The digital evaluation model was created and using it the lineament analysis was carried out. It made possible to reveal relations between the regularities of radionuclides distribution and neotectonic structures.

^{*} Работа выполнена в рамках темы государственного задания лаборатории геоинформатики ИГЕМ РАН.

Keywords: New Moscow, lineament analysis, distribution of radionuclides.

Введение

В последнее время большое внимание уделяется современной радиоэкологической обстановке в мире. Это связано с развитием промышленности, строительством и эксплуатацией АЭС и предприятий ядерной энергетики, участившимися случаями аварий на объектах атомной промышленности. В настоящее время организуется сеть наблюдений, проводящих контроль радиационного фона окружающей среды. Однако радиационная обстановка складывается не только за счёт искусственных радионуклидов, но и радионуклидов естественного происхождения. В связи с этим сейчас проводится множество исследований, направленных на выявление причин и закономерностей распределения радионуклидов.

В представляемой работе рассматриваются пространственные закономерности локализации радионуклидов на территории Новой Москвы. «Новая Москва» — юго-западная часть Московской области (включая городские и сельские поселения из Ленинского, Наро-Фоминского и Подольского районов), вошедшая в состав города Москвы в 2012 г.

Объект исследования расположен в пределах платформы, где, как известно, отсутствуют интенсивные движения земной коры. Тем не менее, даже незначительные подвижки и неоднородности тектонического поля напряжений и деформаций могут оказывать существенное влияние на окружающую среду и быть решающим фактором при территориальном планировании размещения объектов инфраструктуры. Поэтому авторами была составлена неотектоническая схема Новой Москвы, на которой отчётливо проявился неотектонический разлом, проходящий с северо-востока на юго-запад через центр территории. Как известно, в строении любого тектонического разлома можно выделить так называемую область динамического влияния. Она представляет собой часть окружающего разрыв пространства, на котором фиксируются следы остаточных и упругих деформаций, вызванные формированием разлома и подвижками по нему [4]. Также следует упомянуть о геохимическом воздействии зон разломов. Вокруг разломной структуры могут формироваться геохимические аномалии, оказывающие негативное воздействие на биоту и здоровье людей. В связи с этим решение задачи выявления пространственных закономерностей распределения радионуклидов, особенно в контексте реконструкции их связи с неотектоническими структурами является значимым.

Проведение подобного исследования для территории Новой Москвы представляется актуальным, так как ранее (до 2012 г.) должного внимания изучению геоэкологического состояния юго-запада Московской области не уделялось. Вследствие активного развития территории, реализация проектов функционального зонирования и застройки рассматриваемой площади, проводимые исследования являются крайне важными. Благодаря подобным изысканиям можно дать не только оценку геоэкологического состояния территории, но и рекомендации по размещению объектов инфраструктуры.

1. Линеаментный анализ

Изучение современных движений земной коры показывает, что территория Новой Москвы продолжает жить относительно активной, учитывая ее платформенное положение, неотектонической жизнью. Новейшие измерения продемонстрировали, что в настоящее время Смоленско-Московская возвышенность, в пределах которой расположена северо-западная часть Новой Москвы, испытывает подъем с амплитудой 1-8 мм в год. Так же испытывает локальный подъём и Теплостанская возвышенность, расположенная в пределах юго-восточной части объекта [1].

В региональном масштабе территория Новой Москвы расположена на южном крыле Московской синеклизы, в пределах которой выделяют структуры II, III, IV порядков. Синеклиза разбита разломами на несколько неотектонических блоков. Вся территория города Москвы охватывает три блока: Подольский (на юге), Рузский (на северо-западе) и Северный. Территория Новой Москвы расположена в пределах Подольского структурного блока, который является структурой II порядка. Западнее территории расположен Рузский структурный блок, а севернее — Северный блок. На севере описываемой территории отмечается разлом восток-северо-восточного простирания, разделяющий все три этих крупных блока.

Внутри Подольского структурного блока выделяют структуры III порядка — Троицкий и Климовский структурные блоки, разделенные разломом северо-восточного простирания. Северо-западная часть территории Новой Москвы относиться к Троицкому блоку, а юго-восточная — к Климовскому блоку (рис. 1). Троицкий блок на этапе современной тектоники находится в режиме поднятия относительно Климовского, а Климовский, наоборот, опускается относительно Троицкого структурного блока.

Кроме того, в пределах рассматриваемой территории выявляются локальные неотектонические структуры (IV порядок). Они представлены локальными поднятиями и впадинами, а также серией небольших линейных структур. В центральной части Троицкого структурного блока отмечаются четыре локальных поднятия. В Климовском блоке выделены четыре локальных структуры (три поднятия и одна впадина). Впадина локализована в северной части блока, два поднятия, одно из которых охватывает городское поселение Троицк, располагаются в центральной части, а третье поднятие отмечается в юг-юго-западной части.

Для детализации и выявления всех элементов тектонического строения, влияющих на условия хозяйственного освоения рассматриваемой территории, авторами был проведён детальный линеаментный анализ на основе создания цифровой модели рельефа (ЦМР). Исходные данные для построения ЦМР были получены с помощью глобальной сети Интернет с сайта Геологической службы США (http://earthexplorer.usgs.gov/). В работе использовалась ЦМР, построенная по результатам спутниковой съемки SRTM. Линейные структуры отчетливо обособляются на ЦМР за счёт прямолинейности простирания отдельных элементов и подчеркиваются спрямленными участками глубоко врезанных долин рек и эрозионнотектонических уступов. В результате анализа ЦМР была получена карта линеаментной сети территории Новой Москвы (рис. 2).

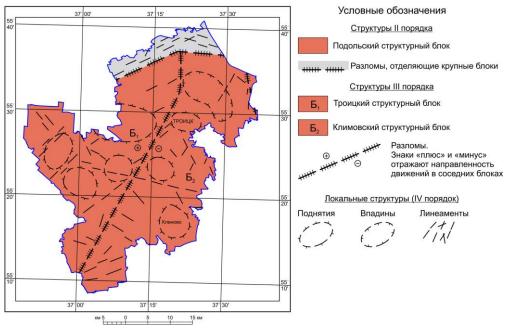


Рис. 1. Схема неотектонического районирования территории Новой Москвы с дополнениями по результатам анализа космоснимков [2]

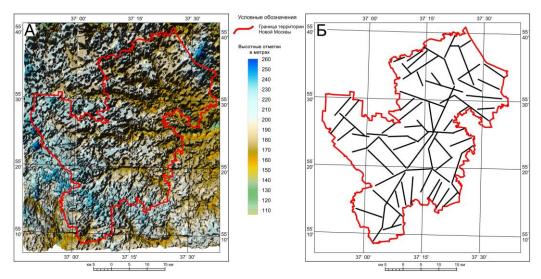


Рис. 2. A – ЦМР рельефа территории Новой Москвы (вид сверху), Б – схема линеаментной сети территории Новой Москвы, выявленной на основе анализа ЦМР

Благодаря построению схемы линеаментной сети удалось выявить следующие структурные особенности изучаемой площади. Из схемы видно, что простирание линеаментов характеризуется преимущественно северо-восток-юго-западными и северо-запад-юго-восточными ориентировками. Однако система северо-восточного простирания, протягивающаяся через центр территории, является наиболее выраженной. Кроме того, в пределах Новой Москвы можно выделить более мелкие по протяжённости линеаменты субширотного и сумеридионального простираний, которые являются оперяющими относительно структур, формирующих главные линеаментные системы.

Проведение линеаментного анализа позволило выявить не только незначительные по протяжённости линейные неотектонический структуры, но и подтвердить наличие крупного неотектонического разлома северо-восточного простирания, проходящего через центр территории, и разделяющего объект на два структурных блока (см. рис. 1, 2). При проведении гео-экологической оценки, наличие такой крупной неотектонической структуры не должно оставаться без внимания, так она оказывает влияние не только на проявление различных геологических процессов, но и на жизнь и хозяйственную деятельность людей.

2. Общая характеристика распределения радионуклидов на территории Новой Москвы

В данном исследовании рассматривалось распределение следующих радионуклидов: тория-230, урана-238, калия-40 и цезия-137 (рис. 3). Причины наличия тория-230, урана-238 и калия-40 могут быть как естественные, так и антропогенные. Цезий-137 является радионуклидом искусственного происхождения. Предполагается, что закономерности его распределения связаны с распространением радиоактивного следа аварии на Чернобыльской АЭС (постепенно с запада на восток плотность загрязнения цезием-137 уменьшается). Поэтому пространственные закономерности распределения радиоактивного цезия и его связь с линейными неотектоническими структурами не рассматривалась.

Фактическим материалом работы являлись карты, полученные по данным аэрогаммаспектрометрической съёмки (АГС). Съёмка осуществлялась ГНПП «Аэрогеофизика» (г. Москва). АГС отражает усредненные по площади содержания естественных и искусственных радиоактивных элементов. В процессе проведения таких съёмок выполняется гаммаспектральный анализ, и информация предоставляется по пяти каналам: общему, урановому (238 U), ториевому (230 Th), калиевому (40 K) и цезиевому (137 Cs) [5].

На рассматриваемой площади распределение урана-238 неравномерное, значения содержаний изменяются в пределах от 1.5×10^{-40} % до 2×10^{-40} %. Участки с максимальными значениями носят локальный характер и наблюдаются, в основном, по долинам рек (Черничка, Моча, Пахра, Десна, Незнайка, Ликова)

Содержание тория-230 на территории Новой Москвы колеблется в большом диапазоне: от $1,4\times10^{-4}\,\%$ до $11,9\times10^{-4}\,\%$. В распределении этого радионуклида прослеживается чёткая закономерность. Выделяется линейный участок в центральной части объекта, протягивающийся полосой с севера на юг. В целом наиболее высокие значения наблюдаются по долинам рек и их притоков.

Калий-40 слабо подвижен в любой геохимической обстановке [8]. Содержание этого элемента на изучаемой территории находится в пределах от 0,5 до 2,3%. Постепенно с запада на восток содержание калия-40 увеличивается. Особенно ярко эта закономерность прослеживается вдоль рек Черничка, Моча, Пахра, Десна, Сосенка.

Полученные результаты сопоставлялись с фоновыми содержаниями радионуклидов, характерными для территории Европейской части России (ЕЧР) [7], к которой принадлежит и территория Новой Москвы (табл. 1). Максимальные значения содержаний изученных радионуклидов на территории Новой Москвы в 1,5-2 раза превышают фоновые содержания. Области, характеризующиеся максимальными значениями, являются потенциально радиационно опасными. В связи с этим ранее авторами были построены комплексные геоэкологические карты, отражающие наименее благоприятные участки изучаемого объекта, в отношении радиационной обстановки [3].

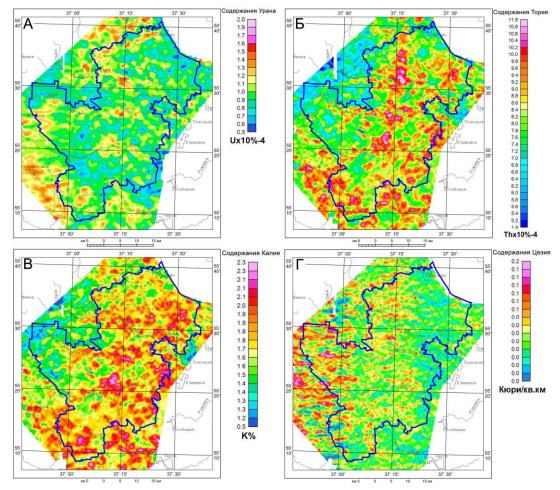


Рис. 3. Карты распределения содержаний: A – урана-238, B – тория-230, B – калия-40, Γ – цезия-137 на территории Новой Москвы по данным аэрогамма-спектрометрической съёмки

В рамках данной работы была проведена попытка выяснения причин наличия участков с максимальными значениями радионуклидов. Особое внимание было уделено тектоническому фактору, а именно неотектоническим линейным структурам, выявленным при линеаментном анализе.

Таблица Сравнение максимальных значений содержаний радионуклидов на территории Новой Москвы с фоновыми содержаниями Европейской части России (ЕЧР)

	7.1	\ /
	Фоновые содержания	Максимальное содержание
	для ЕЧР (%)	на территории Новой Моск-
		вы
Th	6,5×10 ⁻⁴	11,9×10 ⁻⁴ %
K	1,2%	2,3%
U	1,5×10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁴ %

3. Закономерности распределения радионуклидов и их связь с неотектоническими структурами

Сопоставление участков максимальных значений элементов с источниками потенциально возможного радиационного воздействия (полигоны ТБО, заводы, научные центры, Обнинская АЭС) не выявило никаких существенных закономерностей. Поэтому было проведено изучение более полного спектра природных и антропогенных причин.

В ходе проведенного анализа были установлены следующие закономерности. Распределение урана в большинстве случаев связано с его геохимическими особенностями (уран хорошо сорбируется глинистыми частицами). Максимальные содержания элемента соотносятся с четвертичными отложениями, которые представлены суглинками. Распределение содержаний калия носит как природный, так и антропогенный характер. Например, использование удобрений на сельскохозяйственных полях способствует загрязнению радиоактивным калием, и его аккумуляции в отрицательных формах рельефа. При сопоставлении распределения тория с геоморфологическими особенностями территории наблюдается следующая закономерность: максимальные значения элемента приурочены к возвышенным участкам территории. Попытка соотнесения распространения областей наиболее высоких значений тория с типом почвенного покрова пока не позволила выявить каких-либо закономерностей и связей.

Геохимическое воздействие разломных зон проявляется в том, что над ними часто устанавливаются линейные аномалии эманаций природных газов, таких как радон, гелий, аргон, азот, метан, углекислый газ, пары металлов (ртуть, кадмий, мышьяк, селен), летучие соединения тяжелых металлов, цианиды, углеводороды [6]. Вследствие этого наличие выявленных линеаментов может маркироваться геохимическими аномалиями рассматриваемых радиоактивных веществ.

Как уже было показано выше, на севере территории выделяется разлом восток-северовосточного простирания, разделяющий три крупных неотектонических блока (Подольский, Рузский и Северный) (рис. 1) и маркируемый линеаментами, вдоль которых наблюдаются повышенные значения урана по сравнению с остальной территорией Новой Москвы. Кроме того, относительно высокие концентрации урана наблюдаются в местах пересечения линеаментов, выявленных по прямолинейным участкам долин рек Десна, Пахра, Моча, с крупным неотектоническим разломом северо-восточного простирания.

Сопоставление тектонических и геологических факторов не выявило никакой связи с распределением содержаний калия. Соответственно, его наличие на территории объясняется преимущественно антропогенными причинами.

Наибольший интерес с точки зрения неотектоники представляет распределение содержаний тория. В большинстве случаев повышенные значения тория в пределах территории Новой Москвы соотносятся с выделенными линейными структурами и линеаментами, а также с крупным протяженным по меридиану неотектоническим разломом. Можно предполо-

жить, что максимальные содержания тория на исследуемой территории связаны с линейными неотектоническими структурами и места их локализации определяются повышенной проницаемостью пород в зонах динамического влияния разломов и крупных трещин. Поэтому, авторами высказывается предположение о связи ториевых аномалий с неотектоническими разрывами. Также такая закономерность подтверждает наличие неотектонического разлома, выделенного за счёт анализа ЦМР и дешифрирования карт рельефа. Для получения более достоверных данных необходимо провести детальную радоновую съёмку. Эти исследования планируется реализовать в ходе ближайших полевых исследований.

Выводы

В результате проведенного исследования на основе данных аэрогаммаспектрометрической съёмки были выявлены пространственные закономерности распределения радионуклидов на территории Новой Москвы.

Впервые для данной территории на базе создания цифровой модели рельефа был проведён детальный линеаментный анализ, с помощью которого удалось выявить не только локальные линейные неотектонические структуры, но и подтвердить наличие крупного неотектонического разлома, пересекающего с юго-запада на северо-восток всю изучаемую площадь.

Благодаря применённому подходу авторам удалось осуществить анализ связи неотектонических структур и участков максимального содержания рассматриваемых радионуклидов, а также выдвинуть предположение о тектонических причинах пространственного распределения содержаний тория-230 и, в меньшей степени, урана-238. Геохимические аномалии, образующиеся вокруг разломных структур отрицательно сказываются на окружающей среде и здоровье людей, поэтому неотектонические факторы, несомненно, должны учитываться при осуществлении геоэкологической оценки территории. В сочетании с результатами анализа распространения опасных экзогенных геологических процессов в пределах изучаемой территории [2] стало возможным проведение комплексного геоэкологического зонирования, отражающего зоны благоприятного и неблагоприятного состояния геосреды, что является необходимым для территориального планирования размещения объектов на территории Новой Москвы.

Библиографический список

- 1. Вагнер Б. Б. Геология, рельеф и полезные ископаемые Московского региона / Б. Б. Вагнер, Б. О. Манучарянц. М. : МГПУ, 2003. 81 с.
- 2. Гусева А. С. Геоэкологическая оценка опасных геологических процессов в пределах территории Новой Москвы с использованием ГИС-технологий / А. С. Гусева, С. А. Устинов, В. А. Петров, П. А. Игнатов // Геоинформатика. -2017. -№ 2. -C. 21–29.
- 3. Гусева А. С. Оценка геоэкологического состояния территории Новой Москвы на основе анализа распределения радиоактивных элементов по данным аэрогамма-спектрометрической съёмки / А. С. Гусева, С. А. Устинов, В. А. Петров // Новое в познании процессов рудообразования: Седьмая Российская молодёжная научно-практическая Школа, Москва, 13-17 ноября 2017 г. Сборник материалов Электрон. дан. (1 файл: 37 Мб) М.: ИГЕМ РАН. 2017. С. 95–99.
 - 4. Лобацкая Р. М. Структурная зональность разломов / Р. М. Лобацкая. М.: Недра, 1987. 128 с.
- 5. НПП «Аэрогеофизика» / Коллектив авторов. URL: http://aerogeo.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=151%3A2015-04-21-18-07-22&catid=16%3A2009-06-23-04-46-25&Itemid=6&lang=ru. Режим доступа: свободный. Дата обращения: 03.12.2016
- 6. Романовская М. А. Геопатогенез и активные разломы земной коры / М. А. Романовская // Труды университета «Дубна»: Экология и науки о Земле: Сб. ст. Вып. 2.-2006.-C.78-92.
 - 7. Титаева Н. А. Ядерная геохимия / Н. А. Титаева. М. : из-во МГУ, 2000. 336 с.
- 8. Чертко Н.К. Геохимия и экология химических элементов / Н. К. Чертко, Э. Н. Чертко. Минск. : издат. центр БГУ, 2008.-140 с.



УДК 551.234: 556.314

А. Ю. Демонова^{^1}, И. В. Брагин^{^2}, Н. А. Харитонова^{^3}, Тарасенко И.А. ^{^4}

ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ВОДОВМЕЩАЮ-ЩИХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ХОДЖА-ОБИ-ГАРМ (ПАМИРО-АЛАЙСКАЯ ГОРНАЯ СИСТЕМА)

Аннотация. В статье приведены новые данные комплексного исследования водовмещающих толщ месторождения термальных вод Ходжа-Оби-Гарм (Памиро-Алайская горная система, Таджикистан). Впервые для данного района были проведены исследования минералогического и химического состава горных пород с применением новейшего аналитического оборудования. Проведенные исследования позволили выявить основные факторы формирования геохимического облика минеральных вод в системе вода-порода-газ.

Ключевые слова: термальные воды, гидрогеологические условия, гидрогеохимия, микрокомпоненты, Таджикистан.

Об авторах:

^1Ведущий инженер, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, г. Москва, danna1985@yandex.ru.

^2 К.г.-м.н., старший научный сотрудник, ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток, bragin_ivan@mail.ru.

^3 Д.г.-м.н., Доцент, Профессор, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, г. Москва. Главный научный сотрудник, ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток, tchenat@mail.ru.

^4Д.г.-м.н., Зам.директора по науке, ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток, tarasenko irina@mail.ru.

A.Y. Demonova, I.V. Bragin, N.A. Kharitonova, I.A. Tarasenko

GEOCHEMICAL COMPOSITION OF WATER-CONVERTING ROCKS OF THE FIELD OF THERMAL WATER KHOJA-OBI-GARM (PAMIR-ALAY MOUNTAIN SYSTEM)

Abstract. The article presents new data of a complex study of water-bearing rocks of the field of thermal waters Khoja-Obi-Garm (Pamir-Alai Mountain System, Tajikistan). In the first for this area, mineralogical and chemical rock composition studies were researched out using the latest analytical equipment. The carried out researches have allowed to reveal the basic factors of formation of a geochemical image of mineral waters in system water-breed.

Keywords: thermal waters, hydrogeological setting, hydrogeochemistry, microcomponents, Tadjikistan.

Введение

В настоящее время на территории Таджикистана выявлено свыше 125 месторождений источников термальных минеральных вод различного химического состава, на базе которых функционирует санаторно-курортный комплекс страны [4]. Водовмещающие породы многих месторождений данного региона представлены водоносными пористыми или трещиноватыми толщами. К таким месторождениям относится курорт Ходжа-Оби-Гарм расположенный в 48 км к северу от г. Душанбе в южных отрогах Гиссарского хребта на высоте 1740-1960 метров над уровнем моря.

В административном плане описываемый район относится к Варзобскому району. В орографическом отношении район исследования представляет собой высокогорную, сильно расчлененную область, характеризующиеся резкими колебаниями высотных отметок. Максимальные абсолютные отметки расположены в северо-западной части района (до 4076 м), а минимальные приходятся на долину р. Варзоб в восточной части района и составляют 1390-1400 м. В плане площадь месторождения приурочена к тектонической зоне, по которой происходит восходящее движение термальных вод и формируется область растекания [1,3,4].

Строение месторождения в геологическом и гидрогеологическом плане сложное [1,3]. Полевые работы, проведенные на месторождении во время полевого сезона 2017 г., позволили собрать уникальную коллекцию водовмещающих пород месторождения Ходжа-Оби-Гарм, которые были детально изучены как «рутинными» методами (световая микрокопия, силикатный анализ и т.д.), так и с применением современного оборудования (рентгенофазовый анализ, сканирующая микроскопия, микрозондовый анализ и т.д.).

Основной целью данной работы является комплексное исследование водовмещающих пород месторождения термальных вод Ходжа-Оби-Гарм (Памиро-Алайская горная система, Таджикистан) которое позволит выявить источники извлечения (или концентрирования) всех макрокомпонентов, а также Sr, Ba, Rb, Cs в низкоминерализованные воды месторождения и провести реконструкцию физико-химических условий его формирования.

1. Геолого-гидрогеологические условия месторождения

В геологическом строении района принимают участие магматические породы южной части Северо-Варзобского интрузивного массива, представленные гранитами, гранодиоритами, гранит-порфирами среднего и нижнего карбона. Интрузии перекрыты чехлом аллювиально-пролювиальных, аллювиальных, пролювиальных и делювиальных четвертичных отложений. В юго-западной части района палеозойские образования перекрыты нижнемеловыми осадками (песчаниками и глинами). В течение всего четвертичного периода и до

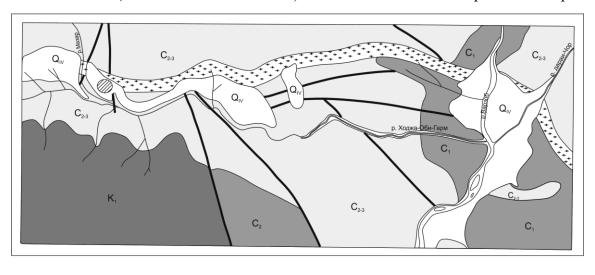


Рис.1. Гидрогеологическая схематизация района исследований, где 1-поровые воды в аллювиальных и пролювиальных четвертичных отложениях; 2- водоносный комплекс нижнемеловых отложений; 3- водоносный комплекс в эффузивной толще верхнего и среднего отделов каменноугольной системы; 4- водоносный комплекс интрузивных отложений нижнего и среднего отделов каменноугольной системы; 5- участок расположения минеральных вод месторождения Ходжа-Оби-Гарм; 6-границы распространения водоносных комплексов; 7- зона Ходжа-Оби-Гармского разлома; 8- линия тектонических нарушений [3]

настоящей времени описываемой район является областью сноса и поэтому процессы осад-

конакопления играют здесь весьма незначительную роль. В результате этого осадки четвертичного возраста на территории района имеют крайне ограниченное распространение и приурочены, как правило, к наиболее пониженным участкам рельефа – главным образом к речным долинам (рис. 1) [1,3].

В тектоническом отношении участок термоминеральных вод относится в целом к окраине северной части Ходжа-Оби-Гармской зоны разрывного нарушения, по которому происходило перемещение блоков. Разрывное нарушение имеет почти широтное простирание и располагается вдоль основания левого склона реки Ходжа-Оби-Гарм. В рельефе зона Ходжа-Оби-Гармского разлома прекрасно выделяется своей отрицательной формой. Большинство исследователей (С.К. Овчиников, Е.Н. Перецкая и др.) относят этот разлом к типу надвигов, другие (А. Шванц и др.) – к взбросу или взбросу-надвигу [1,3].

На территории описываемого района в силу изменчивости литологического состава и сложности тектонических условий нельзя установить выдержаны ли региональные водоносные пласты, имеют ли они гидравлическую поверхность и связаны ли они гидродинамически между собой. Поэтому на прилагаемой гидрогеологической толще выделены не водоносные горизонты, а водоносные комплексы (рис. 1) [1,3].

Термальные воды месторождения Ходжа-Оби-Гарм относятся к трещинно-жильным водам, локализованных в гранитах средне-нижнекаменноугольного возраста. Наиболее интенсивная трещиноватость гранитов фиксируется в зоне главного разлома и оперяющих его трещин. С удалением от зоны разлома граниты становятся более монолитными. Трещины разбивают граниты на отдельные блоки различной конфигурации и размеров. Основные направление падения трещин — северо-восточное и северное. Углы падения изменяются от 550 до 80-85°. Ближе к зоне разлома отмечаются преимущественно открытые трещины, а с удалением — закрытые. Водообильность трещиноватых гранитов на площади месторождения распределяется неравномерно. Максимальные расходы трещинно-жильных вод получены скважинами, вскрывшими основной очаг разгрузки. Остальными скважинами вскрыто лишь незначительное количество термальных вод, не имеющих практического значения. Питание трещинно-жильных вод — вероятнее всего инфильтрационное, чему благоприятствует значительная раздробленность гранитов. Область питания термальных вод находится на водоразделе. В процессе фильтрации по разломам воды прогреваются, изменяют свой химический состав и разгружаются в рыхлые четвертичные отложения, формируя месторождение [1,3].

2. Методы исследований

В ходе исследований в 2017 году были отобраны образцы водовмещающих пород из



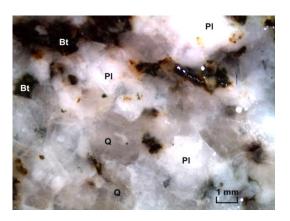


Рис. 2. Водовмещающие породы азотных термальных вод месторождения Ходжа-Оби-Гарм. Общий вид. Массивная текстура плагиогранита (слева). Минеральный состав. Биотит (Bt) – кварц (Q) – полевошпатовая (Pl) ассоциация в плагиограните (справа)

отвалов в пределах месторождения (рис. 2). Были выполнены химический, спектральный, рентгенофазовый и электронный микрозондовый химический анализы (Jeol, JXA-8100).

Макрофотографии пород выполнялись с помощью цифровой фотокамеры Nikon, а петрографические исследования, микроскопические описания и микрофотографии — с помощью стереоскопического микроскопа Leica-E, оснащенного цифровой фотокамерой. Наблюдения проводились в отраженном и проходящем свете. Все образцы исследовались на присутствие карбонатного материала с помощью соляной кислоты.

Определение содержания главных элементов в образцах было выполнено методом атомно-эмиссионной спектрометрии на спектрометре iCAP 7600 Duo (<u>Thermo Scientific</u>, США) и методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7500 с (Agilent Techn., США).

3. Результаты исследований

Детальное минералогическое и петрографическое исследование образцов горных пород показало, что водовмещающие породы представлены, главным образом, щелочнополевошпатовыми гранитами, плагиогранитами и гранодиоритами.

Основными минералами щелочнополевошпатовых гранитов являются калиевый полевой шпат (90-95 мас.%), плагиоклаз (до 10 мас.%), кварц (25-35 мас.%) и биотит (3-10 мас.%). В качестве вторичного минерала диагностированы незначительные выделения карбоната. КПШ – ортоклаз с небольшим содержанием натрия (до 0,36 мас.%) и бария (до 0,75 мас.% ВаО). Плагиоклазы являются практически чистыми альбитами с незначительной примесью анортитового минала (не более 1,5 мас.% СаО). Иногда содержат изоморфную примесь калия (К₂О до 0,3 мас.%).

В качестве акцессорных минералов часто диагностируются ортит (Ca, Ce, La, Y) $_2$ (Al, Fe) $_3$ (SiO $_4$) $_3$ (OH), торит (ThSiO $_4$), апатит, циркон, титанит.

Плагиогранит сложен КПШ (40-45 мас.%), плагиоклазом (40-45 мас.%), кварцем (до 40 мас.%), биотитом (до 10 мас.%). Очень часто наблюдаются вторичные карбонаты, представленые практически чистым кальцитом, иногда с небольшой примесью железа. Используя микрозондовый анализ удалось диагностировать большое количество зерен карбонатов, концентрирующих РЗЭ и иттрий. Вторичные железистые выделения представлены лепидокрокитом.

Основными минералами гранодиорита являются КПШ (до 60 мас.%), плагиоклаз (до 60 мас.%), кварц (20-25 мас.%) и биотит (до 10 мас.%). Карбонаты и гидрооокислы железа встречаются в незначительных количествах и являются вторичными минералами.

Макрокомпонентный химический состав щелочнополевошпатовых гранитов (образцы №1 и №2), плагиогранита (образец №3) и гранодиорита (образец №4) представлен в таблице 1. Полученные результаты свидетельствуют, что водовмещающие породы месторождения значительно обеднены натрием по сравнению с калием. Натрий не образует самостоятельных минеральных фаз, а входит в структуру калиевого полевого шпата или калиевонатриевого полевого шпата. В целом, водовмещающие породы являются щелочными, значение Na₂O+K₂O варьирует от 7,19 до 8,7 мас.%.

Химический состав водовмещающих пород месторождения Ходжа-Оби-Гарм

Таблица 1

тими теский состав водовнещающих пород месторождении поджа оби тары												
№ об-	Макрокомпоненты, мас.%											
разца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O-	
1	66,23	0,43	14,81	2,63	0,05	0,18	3,63	2,63	5,73	0,12	0,21	
2	73,01	0,29	13,51	2,45	0,02	0,67	0,88	2,46	5,76	0,09	0,07	
3	68,61	0,47	14,14	3,97	0,06	1,33	2,07	2,79	4,73	0,20	0,20	
4	65,42	0,54	14,65	4,36	0,06	1,47	2,86	2,94	4,79	0,15	0,08	

Содержание кальция в породах также невелико и не превышает 3,63 мас.%. Скорее всего низкое содержание кальция в породе связано с полным отсутствием первичных кальций-содержащих минералов. Были обнаружены только незначительные выделения вторичного карбоната, скорее всего гидротермально образованного, который заполняет трещины в породах.

Проведенные исследования также выявили повышенные содержания в водовмещающих породах месторождения фосфора и фтора. Основным фтор-содержащим минералом является апатит, который часто диагностируется в виде удлиненных зерен в основной массе породы.

Несмотря на многолетние исследования, вопрос об источниках фтора в термальных водах до сих пор остается спорным, хотя в настоящее время подавляющее большинство исследователей склоняются к поступлению фтора из вмещающих пород [2]. Полученные нами данные показывают, что водовмещающие породы Ходжа-Оби-Гарма содержат многочисленные вкрапления фтор-содержащих минералов, представленных главным образом аппатитом и, иногда, титанитом. Кроме того, наблюдается положительная корреляция содержаний фтора с содержанием SiO₂ и температурой.

Микроэлементный состав пород представлен в таблице 2. Анализ полученных концентраций элементов показывает, что породы обогащены рубидием (116-159 мг/кг), стронцием (150-280 мг/кг), цирконием (134-330 мг/кг) и барием (511-1378 мг/кг). Кроме того, выявлены повышенные содержания тория (до 92 мг/кг) и урана (до 20 мг/кг).

По химическому составу термальные воды месторождения Ходжа-Оби-Гарм относятся к маломинерализованным (до 450 мг/л) хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатным натриевокремнистым водам [3]. Воды обогащены F (до 18 мг/л), Li (до 1,03 мкг/л), Rb (до 123 мкг/л), Sr (до 170 мкг/л), Cs (около 205-230 мкг/л), Ga (7,2 мкг/д), Pb (до 5,5 мкг/л), As (до 5,7 мкг/л) и Rn (до 815 Бк/л).

По условиям формирования изученные термальные воды принадлежат к трещинножильными водам, циркулирующим в пределах массивных интрузий, локализованных в пределах зоны альпийской складчатости. Естественные выходы данных терм контролируются, прежде всего, тектоническими разрывами. Обнаруженные выходы вод тяготеют к крупному региональному Ходжа-Оби-Гармскому разлому [3]. По-видимому, сложная сеть тектонической трещиноватости, которая характерна для данных водовмещающих гранитных (гранитоидных) пород, является важнейшим фактором, определяющим накопление низкоминерализованных вод на глубине и их последующий выход на поверхность. При этом только «открытые» и, соответственно, более водопроницаемые новейшие тектонические разломы создают предпосылки для быстрого подъема с больших глубин и выхода на земную поверхность высокотермальных вод.

Для оценки «истинных» температур формирования изучаемых термальных вод был использован метод «гидрохимических геотермометров». Температуры глубинных вод рассчитанные по кварцевым термометрам дают несколько заниженные значения 135 – 159 °C, чем термометры полученные с помощью Na/K- геотермометров. Вероятно, это вызвано осаждением кремнезема и его модификаций из раствора в процессе подъема гидротерм, что приводит к уменьшению концентрации растворенной (измеренной) кремнекислоты. Отмечается, заполнение трещин породы и труб насосов кварцем и халцедоном.

Принимая во внимание полученные «истинные» температуры, и используя средний геотермальный коэффициент 30°С/км, можно сделать вывод, что во время циркуляции, воды могут погружаться на глубину до 5-6 км.

Содержание микроэлементов в породах месторождения Ходжа-Оби-Гарм

Микроэлементы,	Образец	Образец	Образец	Образец
ppm	№1	№2	№3	№4
Be	3,06	1,57	4,25	2,32

Sc	16,93	12,97	20,2	18,03
V	18,09	23,52	41,6	40,3
Cr	11,05	17,36	32,95	27,64
Со	2,16	4,19	7,14	6,78
Ni	5,76	8,97	12,51	12,7
Cu	13,88	6,510	10,65	9,48
Zn	24,72	31,22	57,39	59,32
Ga	21,13	15,14	18,57	19,86
As	2,27	1,18	2,58	1,35
Rb	158,8	137	141	116,3
Sr	150,50	270,40	216,20	280,00
Zr	329,9	176,6	180,5	134
Nb	12,1	5,92	14,11	7,42
Mo	0,74	0,26	0,61	0,37
Cd	0,27	0,14	0,16	0,11
Sn	3,23	2,55	10,1	4,68
Cs	7,22	2,01	7,96	5,47
Ba	511,2	1099	648,7	1378
Hf	11	6,29	5,90	4,96
Ta	1,17	0,60	1,70	0,62
W	2,66	0,85	1,54	1,61
Pb	14,34	18,94	22,48	14,41
Th	69,6	92,49	61,83	10,6
U	12,02	20,57	9,09	2,31

При движении из глубин к поверхности термальные воды интенсивно взаимодействуют с водовмещающими породами и растворяют их. Процесс обогащения вод кремнекислотой происходит в процессе растворения основных алюмосиликатов по следующей схеме: $Na_4SiO_2+2H_2O=2Na^++2OH^-+H_2SiO_3$: $H_2SiO_3=H^++HSiO_3^-$

В условиях повышенных температур и давлений наименее устойчивым в горных породах в присутствии воды является кремнезем. Растворимость его в воде увеличивается с повышением давления и температуры. В случае насыщения воды такими солями как фтористый натрий, сульфаты натрий, кальция и магния, хлориды кальция и натрия и бикарбонат натрия процесс растворения кварца и полевошпатовых минералов изверженных пород усиливается. Во время данного процесса происходит интенсивное выщелачивание многих микрокомпонентов (La, Rb, Sr, Zr, Ba, Li и др.) и концентрирование их в водах. При окисление сульфидов кислородно-азотными водами происходят образование сульфатов металов, а также свободной серной кислоты.

Преимущественно натриевый состав вод определяется интенсивным растворением альбита, в то время как КПШ реагируют с раствором незначительно. Высокое содержание кремния в растворе обусловлено, вероятнее всего, его поступлением при растворении плигиоклазов. Рассчитанные индексы насыщения показывают, что термальный раствор недосыщен по отношению к кварцу в температурном диапазоне 220-160 °C, что соответствует истинным температурам циркуляции данных вод.

Заключение

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что термальные воды месторождения Ходжа-Оби-Гарм по химическому составу формировались в основном в процессе интенсивной переработки водовмещающих аллюмосиликатов при высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-05-00445 а.

Библиографический список

- 1. Баратов Р.Б. Геология и петрография района термальных источников Ходжа-Оби-Гарм. Отчет Ходжа-Оби-Гармской геологической партии по работам 1946 г. Душанбе, 1946.
- 2. Брагин И. В., Челноков Г. А., Чудаев О. В., Харитонова Н. А. Особенности взаимодействия вода-порода при формировании месторождений термальных вод Сихотэ-Алиня: Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием "Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами". Владивосток, 2015. С. 96 100.
- 3. Демонова А.Ю., Харитонова Н.А., Корзун А.В., Сардоров А.И., Челноков Г.А. Химический состав азотных термальных вод бальнеоклиматического курорта Ходжа-Оби-Гарм (Таджикистан) // Вестн. Моск.ун-та. Сер.4. Геология. 2017. № 5. С. 77 84.
- 4. Разыков Б.Х. Особенности размещения и экономическая оценка минеральных вод Таджикистана. Душанбе.: Дониш, 2007. 99 с.



УДК 550.42

Э. Ю. Докучиц^{^1}

СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ ЧАРОИТОВОГО КОМПЛЕКСА МУРУНСКОГО МАССИВА

Аннотация. Породы чароитового комплекса являются остаточным дифференциатом от кристаллизации ультакалиевой щелочно-ультраосновной магмы Мурунского массива. В работе рассмотрены силикатные породы чароитового комплекса микроклинового и микроклин-пироксенового состава, описаны особенности их кристаллизации, построены графики парных корреляций породообразующих элементов этих пород. Микроклиновые породы этой серии представляют экономический интерес.

Ключевые слова: щелочные породы, чароитовый комплекс, Мурунский массив, щелочной магматизм.

Об авторах:

^1 Кандидат геолого-минералогических наук, младший научный сотрудник, Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия, e-mail: <u>esfor@rambler.ru</u>.

E. Yu. Dokuchits

SILICATE ROCKS OF CHAROITE COMPLEX OF MURUN MASSIF

Abstract. Rocks of charoite complex are crystallization differentiate of alkaline-ultrabasic magma of Murun massif. This paper presents description of silicate microcline and microcline-pyroxene rocks of charoite complex and specific features of their crystallization. Pair correlation plots of petrogenic elements of these rocks had constructed. Microcline rocks are of economic interest.

Keywords: alkaline rocks, charoite complex, Murun massif, alkaline magmatism.

Введение

Породы чароитового комплекса являются остаточным дифференциатом от кристаллизации ультакалиевой щелочно-ультраосновной магмы Мурунского массива. Мурунский массив - самый крупный в мире ультракалиевый щелочно-ультраосновной массив с калиевой агпаит-

ностью. Он расположен в северной части Иркутской области на границе с Якутией. Площадь массива 150 км², возраст 135 млн. лет. В массиве имеется два выхода - Большемурунский и Малорурунский. Далее речь будет идти о Маломурунском выходе. Схема магматизма массива подробно описана в работе Н. В. Владыкина [1]. Чароитовый комплекс занимает территорию около 10 км² и сложен следующими породами: микроклиниты, микроклинпироксеновые породы с различными вариациями содержания пироксена (до 90%), микроклин-пироксен-кварц-кальцитовые породы, чароитовые породы и карбонатиты. Чароитовые породы детально рассмотрены в диссертационной работе [2]; в данной работе они рассматриваться не будут. Все перечисленные породы образовались в процессе силикатного и силикатно-карбонатного расслоения остаточной магмы. По времени образования они очень близки; наиболее ранние породы - микроклиниты. Это устанавливается по брекчияммикроклинитов, сцементированным микроклин-пироксеновыми породами.

1. Минеральный состав пород

Микроклиниты - микрозернистые породы белого цвета. Кроме микроклина в них встречаются сферолитовые обособления тинаксита и пироксена (не более 1-3%). По химическому составу они отвечают максимально калиевому микроклину. Для этих пород характерна интересная особенность - так как породы агпаитовые, в них отмечен недостаток Al, который компенсируется Fe до 3-4%. Микроклиниты образуют слои мощностью от 1 до 5 м в силикатных породах комплекса. По химическому и минеральному составу они аналогичны интрузивной породе «мурунит», описанной К. А. Лазебник [3]. Дайка микроклинитов магматического происхождения прорывает порфировидные сиениты в западном экзоконтакте пород чароитового комплекса.

Все три разновидности силикатных пород чароитового комплекса вскрываются в крупном обнажении «Коренное». Породы комплекса имеют резкий магматический контакт под углом 60 градусов со вмещающими кварцитами с небольшими апофизами по горизонтальной слоистости кварцитов. Все эти породы образуют расслоенный комплекс с незакономерным чередованием слоев переменного состава. Пироксен-полевошпатовые породы сложены лей-кократовыми полосами микроклинового состава и меланократовыми полосами пироксенового состава (рис. 1).



Рис. 1. Глыба пироксен-полевошпатовых пород со структурами течения

Содержание меланократовых полос очень разное - от 10 до 70% от общей массы породы. Микроклин в этих породах так же чисто калиевый, а пироксен, в большинстве случаев, состоит из 50% минала эгирина, 25 - диопсида и 25 - геденбергита [2] и по составу аналогичен пироксену чароитовых пород и карбонатитов. Этот факт подтверждает их образование в результате силикатно-карбонатного расслоения остаточной магмы. Местами встречаются слои, состоящие на 90-95% из пироксена. На массиве имеется три крупных выхода существенно пироксеновых пород комплекса размером 50 на 50 м при мощности 10 м (т. н. «эгириновые горки»). Кроме пироксена в незначительных количествах в этих породах присутствуют микроклин и амфибол - К-рихтерит. В коренном обнажении встречено тело мощностью 20 м кальцит-кварц-микроклин-пироксенового состава, которое, возможно, является кристаллизатом первичной нерасслоенной остаточной магмы. Содержание кварца в этой породе 5 - 15%, кальцита - до 20%. Пироксен кристаллизуется в виде сферолитов размером до 1 - 1,5 см (рис. 2), аналогично сферолитам в чароитовых породах и карбонатитах. Следует отметить, что во всех перечисленных породах присутствует небольшое количество первичного кварца, что характерно для пород калиевых комплексов. Чароитовые породы и карбонатиты в пределах этих силикатных пород образуют шлиры и дайки. Мощность бенстонитовой дайки 40 м.



Рис. 2. Пироксен в полевошпатовой породе, раскристаллизованный в виде сферолитов

На графиках парных корреляций породообразующих элементов (рис. 3) наблюдаются единые тренды составов от микроклинита до пород, обогащенных пироксеном, что свидетельствует об их едином магматическом происхождении.

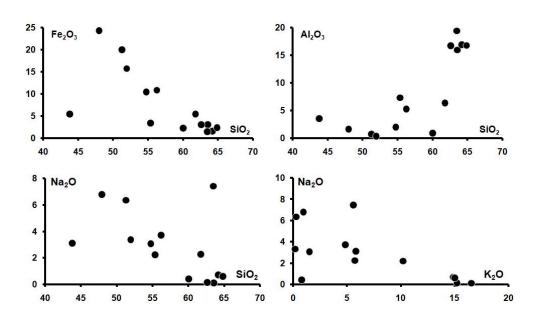


Рис. 3. Графики парных корреляций породообразующих элементов микроклинитов и микроклин-пироксеновых пород чароитового комплекса

2. Генезис пород

Многими ранними исследователями чароитового месторождения эти породы описывались, как фениты, образованные по кварцитам. Е. И. Воробьев считал, что эти фениты образовались на контакте карбонатитов [4]. Карбонатиты и чароитовые породы занимают всего не более 5% от площади чароитового комплекса, и невозможно представить, каким образом могли образоваться 10 км² метасоматических пород от такого малого объема субстрата. В этой части имеются небольшие участки фенитов, так же сложенных породами полевошпат-пироксенового состава, но незакономерной структуры. Имеются образцы, в которых полевошпат-пироксеновые породы (с кварцем) секутся другими полевошпат-пироксеновыми породами чароитового комплекса, которые, в свою очередь, секутся мелкими прожилками полевошпат-пироксеновых пород гидротермального происхождения (рис. 4).

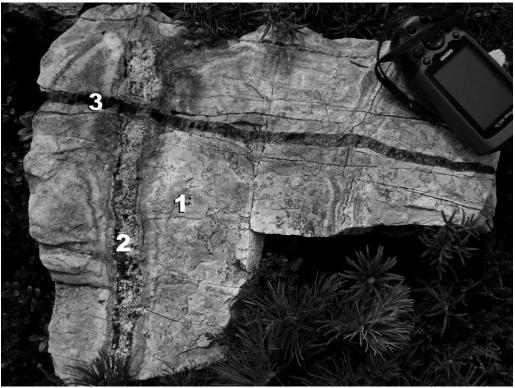


Рис. 4. Сечение полевошпат-пироксеновых пород (с кварцем) другими полевошпатпироксеновыми породами чароитового комплекса, которые секутся мелкими прожилками полевошпатпироксеновых пород гидротермального происхождения [2].

1 - приконтактовые фениты; 2 - полевошпат-пироксеновые породы чароитового комплекса; 3 - гидротермальные пироксен-полевошпатоые прожилки

К сожалению термобарогеохимические исследования этих пород ещё не проводились, но по геологическим и петрографическим особенностям они явно соответствуют породам магматического генезиса. Силикатные породы чароитового комплекса имеют и практическое применение. Чистые калиевые микроклиниты - прекрасное керамическое сырье для производства фарфора. Кроме того, белые микроклиниты, и особенно микроклиниты зелёного цвета, могут использоваться, как декоративное сырье. Полированные образцы этих пород похожи на мрамор, но имеют более высокую твёрдость (6–6,5 по шкале Мооса). Декоративные свойства имеют и полосчатые микроклин-пироксеновые породы.

Библиографический список

- 1. Владыкин Н. В. Уникальный Мурунский массив ультракалиевых агпаитовых щелочных пород и карбонатитов магматизм и генезис / Н. В. Владыкин // Сборник ИМГРЭ «Генетические типы рудных месторождений». Серия «Прикладная геохимия». 2005. вып. 7. С. 20.
- 2. Докучиц Э. Ю. Минералого-геохимические особенности пород чароитового комплекса Мурунского массива : автореф. дис. к-та г.-м. наук / Э. Ю. Докучиц. Иркутск, 2016. 23 с.
- 3. Лазебник К. А. Новая щелочная ультракалиевая порода мурунит / К. А. Лазебник // ДАН СССР. 1979. Т. 248. №5. С. 1197—1200.
- 4. Конев А. А. Минералогия Мурунского щелочного массива / А. А. Конев, Е. И. Воробьев, К. А Лазебник. Новосибирск : Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ. 1996. 221 с.



УДК 556.114.6 (571.53)

П. Г. Долгих^{^1}, В. И. Полетаева^{^2}

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ Р. ВИХОРЕВА И ВИХОРЕВСКОГО ЗАЛИВА УСТЬ-ИЛИМСКОГО ВО-ДОХРАНИЛИЩА ПРИ ТЕХНОГЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ*

Аннотация. Проведена оценка техногенного загрязнения вод р. Вихорева и Вихоревского залива Усть-Илимского водохранилища биогенными элементами. Установлены высокие концентрации NO_3 , NH_4 ⁺, PO_4 ³⁻, Сорг и низкое содержание O_2 , создающие неблагоприятные экологические условия в исследуемых водоемах. Показана барьерная роль Вихоревского залива в распространении потоков загрязняющих веществ в основное русло Усть-Илимского водохранилища.

Ключевые слова: биогенные элементы, кислород, загрязнение, река Вихорева, Усть-Илимское водохранилище.

Об авторах:

^1 Аспирант, ИГХ СО РАН, г. Иркутск, dolgih1993@bk.ru.

P. G. Dolgikh, V. I. Poletaeva

TECHNOGENOUS IMPACT ON THE DISTRIBUTION OF BIOGENIC ELEMENTS WITHIN WATER OF THE VIKHOREVKA RIVER AND VIKHOREVSKY BAY HOSTED BY THE UST-ILIMSK WATER RESERVOIR

Abstract. The paper reports evaluation of technogenous contamination with biogenic elements through Vikhorevka River and Vikhorevsky Bay water into the Ust-Ilimsk water reservoir. Field and laboratory measurements identified high concentrations of NO_3 , NH_4 , PO_4 , Corg and low O_2 content, creating unfavorable ecological conditions for water reservoirs. The Vikhorevsky Bay proved to serve as a barrier for penetration of contaminants into the main channel of the Ust-Ilimsk water reservoir.

Keywords: biogenic elements, oxygen, contamination, Vikhorevka River, Ust-Ilimsk water reservoir.

Введение

^{^2} К.г.-м.н., н.с., ИГХ СО РАН, ИНЦ СО РАН, г. Иркутск, alieva@igc.irk.ru.

^{*} Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания № 0350-2016-0025 и Интеграционной программы ИНЦ СО РАН 0341-2016-0001

Водные запасы Ангаро-Байкальской системы имеют мировое значение. Они во многом определяют климатические, экологические и хозяйственные особенности Прибайкалья. Создание водохранилищ привело к коренному преобразованию р. Ангары на протяжении более 1000 км и глубокому изменению ее гидрологического, гидрохимического и гидробиологического режимов. Замена реки цепочкой водохранилищ замедлила вертикальный водообмен и изменила гидрохимические характеристики, что резко снизило самоочищающую способность водоемов. Поступающие вещества техногенного происхождения, особенно в индустриальных районах, зачастую становятся главными факторами, негативно влияющими на естественное развитие экосистем водохранилищ. Прогрессирующее вовлечение потенциально токсичных компонентов в водоемы создает серьезную опасность как для водных экосистем в целом, так и для человека. Показательным примером такого негативного воздействия является р. Вихорева, с водами которой в Вихоревский залив Усть-Илимского водохранилища поступают стоки лесопромышленного комплекса и алюминиевого завода, а также коммунальные стоки г. Братск. Цель работы – дать оценку распределения концентраций биогенных элементов и кислорода, как показателей техногенного воздействия на воды р. Вихорева и Вихоревского залива Усть-Илимского водохранилища.

1. Материалы и методы исследования

Глубокое малопроточное Усть-Илимское водохранилище расположено в условиях континентального климата. По степени антропогенного воздействия водоем разделяется на несколько участков. Наиболее техногенно нагруженным считается Вихоревский залив, в который поступают воды р. Вихорева — одной из самых загрязненных рек Иркутской области [1, 2].

Река Вихорева — левый приток Усть-Илимского водохранилища. Длина реки 296 км. В верхнем и среднем течении река имеет горный характер, в нижнем — равнинный. Средние скорости течения колеблются от 0,1 до 2,8 м/с. Загрязнение реки началось при создании Вихоревского лесозаготовительного комбината (1956 г.), далее при развитии промышленной инфраструктуры г. Братск были введены в эксплуатацию Братский лесопромышленный комплекс (БЛПК, в настоящее время АО «Группа «Илим»), алюминиевый завод (БрАЗ). Помимо промышленных отходов в р. Вихорева поступают коммунальные стоки г. Братск и г. Вихоревка.

Вихоревский залив, формирование которого происходило во время заполнения Усть-Илимского водохранилища на фоне интенсивного загрязнения р. Ангары и р. Вихорева, расположен на участке между пос. Дубынино и пос. Седаново (рис. 1).

Отбор проб воды р. Вихорева и Вихоревского залива Усть-Илимского водохранилища проведен в августе 2017 г. батометром OceanTest110A. В воде р. Вихорева пробы отбирались с поверхностного слоя воды, в Вихоревском заливе с двух горизонтов: поверхностного – с глубины 0,6 м и придонного – в метровом слое от дна. В качестве условно фоновой станции отобрана проба воды в р. Вихорева в 30 км выше впадения сточных вод АО «Группа «Илим» и БрАЗ. Станции отбора проб воды приведены на рис. 1.

X

2⁻,

NH

4⁺,

PO

4³-),

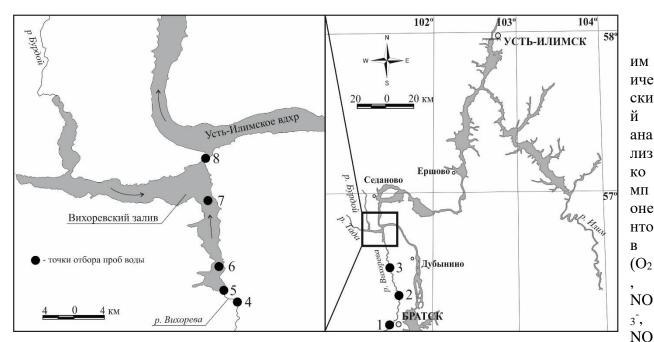


Рис. 1. Карта-схема станций отбора проб воды р. Вихорева и Вихоревского залива Усть-Илимского водохранилища

1 - р. Вихорева (выше стоков); 2 - р. Вихорева, 1 км ниже стоков; 3 - р. Вихорева, 14 км выше устья; 4 - р. Вихорева (перед устьем); 5 - устье р. Вихорева; 6 - зал. Вихоревский (около 2 км от устья р. Вихорева); 7 - Вихоревский залив, перед вливанием Бурдойского залива; 8 - Устье Вихоревского залива

химическое потребление кислорода (ХПК) проведено с использованием стандартных методик [3]. Органический углерод (Сорг) рассчитан по эквивалентному отношению углерода к кислороду. Аналитические работы выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

2. Результаты и обсуждение

Река Вихорева

Суммарный расход промышленных и хозяйственно-бытовых стоков в период зимней межени в 3-4 раза превышает естественный водный сток р. Вихорева, что еще в 70-80-е годы коренным образом сказалось на естественный термический и гидрохимический режимы реки [4]. По данным [1, 2] сброс загрязняющих веществ в реку в последнее десятилетие постепенно снижается. В то же время, на экосистему водотока негативно влияют периодически возникающие чрезвычайные ситуации, как это было летом 2015 г. В этот период ниже стока жидких промышленных отходов предприятия АО «Группы Илим» вследствие кислородного голодания и превышения предельно допустимых концентраций вредных химических веществ в воде произошел массовый замор рыб.

По результатам проведенных исследований в воде условно фонового створа р. Вихорева наблюдаются достаточно высокое содержание кислорода и близкие к содержанию в воде Усть-Илимского водохранилища концентрации NO_3^- (0,25 мг/л), NO_2^- (<0,001 мг/л) и PO_4^{3-} (0,06 мг/л). При этом концентрации NH_4^+ (2,3 мг/л) и Сорг (48,8 мг/л) значительно превышают таковые, что согласуются с данными [1, 2], показывающими их высокие значения в воде реки уже в черте г. Вихоревки. Здесь среднегодовые концентрации превышают ПДК по 3 показателям: органические вещества, азот аммонийный и лигнин.

В соответствии с требованиями, предъявляемыми к составу поверхностных вод рыбохозяйственного назначения, содержание кислорода в водах не должно быть ниже ПДК -6 мг/дм 3 [5]. Вода р. Вихорева в условно фоновом створе (точка 1) содержит количество кислорода, достаточное для удовлетворительного существования гидробионтов и поддержания

окислительной обстановки. После поступления сточных вод концентрация O_2 резко снижается, дефицит кислорода наблюдается на всем протяжении реки (рис. 2, точки 2-4).

Отметим, что состав сточных вод предприятия, являющийся специфичным для сульфатцеллюлозного и деревообрабатывающего производств, включает в себя большие количества хлорид-иона, сульфат-иона, натрия, минеральных соединений азота, взвешенных и органических (лигнин, нефтепродукты, метанол, фенол и т.д.) веществ [1, 2]. Поступление сточных вод приводит к увеличению Сорг (в 2,7 раз) в воде реки, по сравнению с условно фоновой станцией, что указывает на насыщение вод различными органическими соединениями как природного, так и антропогенного происхождения. Основная часть органических веществ поступает в реку с производственными и бытовыми стоками г. Братска. Ниже по течению, вплоть до самого устья реки, средняя концентрация Сорг составляет 76,9 мг/л. В связи с этим на этом участке реки резкое уменьшение концентраций кислорода свидетельствует об окислении большого количества органических веществ, поступающих в водоем со сточными водами. Наиболее ярко это проявляется на точке 4 перед устьем реки (рис. 2), где концентрации кислорода падают до минимальных значений — 0,3 мг/л.

Соединения азота являются составной частью всех живых организмов, им принадлежит ведущая роль в развитии жизни в водоемах, однако, они также считаются одним из показателей загрязнения вод [6]. По присутствию в воде NH_4^+ , являющегося продуктом процесса превращения органических азотсодержащих веществ в неорганические, можно говорить о хозяйственно-бытовом загрязнении. Основной формой нахождения азота в р. Ангаре и ее притоков является NO_3^- [7], в сильно загрязнённой воде р. Вихорева на первых четырех точках опробования преобладающим становится ион аммония. Поступление NH_4^+ в воды р. Вихорева происходят, в основном, с производственными и бытовыми стоками г. Братск. В реку сбрасывается колоссальное количество NH_4^+ , его поступление в 2014 г. составило 132 т/год, в 2016 г. – 71 т/год [1, 2]. Наибольшая концентрация, составляющая 3 ПДК (ПДК = 1,5 мг/л), была зафиксирована в воде реки в 1 км ниже сброса сточных вод (рис. 2). Ниже по течению концентрация аммонийного азота постепенно снижается за счет процессов окисления, происходящих по схеме: $NH_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$. Минимальная концентрация NH_4^+ (0,36 мг/л) зафиксирована в воде устья реки.

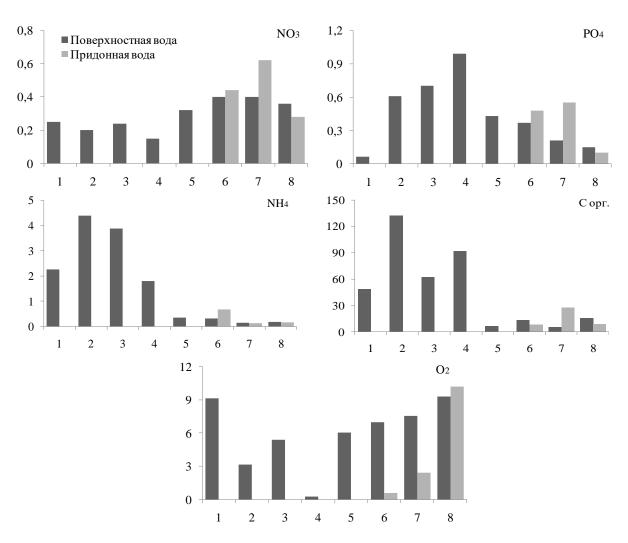


Рис. 2. Концентрация (мг/л) биогенных элементов, кислорода и органического углерода в воде р. Вихорева и Вихоревского залива. Нумерация точек соответствует рисунку 1

Основным фактором, определяющим концентрации фосфора в водной среде, является его обмен между неорганическими и органическими формами, а также живыми организмами. Основными источниками PO_4^{3-} , также как и соединений азота, являются производственные и бытовые стоки г. Братск. Причем, техногенное воздействие сточных вод на концентрации фосфора в воде р. Вихорева проявляется более четко — на фоновой станции (точка 1) они минимальны (0,06 мг/л), а ниже по течению от стоков возрастают в 10-15 раз. Средняя концентрация фосфора в воде р. Вихорева после стоков составляет 0,68 мг/л.

Вихоревский залив

По данным [4], до создания Усть-Илимского водохранилища коричневые воды р. Вихорева при впадении резко контрастировали с голубовато-зелеными водами р. Ангары. Ширина загрязненного потока в устье не превышала 50 м и по мере удаления от него увеличивалась до 200 м. Возможность быстрого смешения потоков ограничивалась разностью температур теплых вод р. Вихорева и холодных р. Ангары, а также большой скоростью ангарских вод. Загрязненный поток характеризовался низкой прозрачностью (0,15-0,30 м), специфическим запахом и высокой цветностью. На водной поверхности сохранялась устойчивая пена на протяжении 10-15 км и различные плавающие примеси: хлопья, слизь, радужные пятна и др. Зона влияния р. Вихорева до заполнения водохранилища была больше 100 км.

Создание водохранилища привело к улучшению качества воды как в нижнем течении р. Вихорева, так и в зоне ее влияния [4]. Основным фактором самоочищения в это время яв-

лялось многократное разбавление загрязненных вод хорошо аэрированными маломинерализованными водами р. Ангары. Заметное влияние вод р. Вихорева ограничивалось 10 км ниже по течению от устья реки.

В настоящее время в районе слияния р. Вихорева и Вихоревского залива специфические органолептические характеристики загрязненных вод диагностируются менее четко по сравнению с участками реки, приближенными к выходу сточных вод. Концентрации минеральных форм азота, фосфора и Сорг в устье реки близки к их концентрациям в воде залива (рис. 2), а содержание кислорода находится на уровне ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения.

В воде Вихоревского залива распределение изучаемых компонентов неоднородно. Постепенное уменьшение концентраций иона аммония от впадения реки к устью залива при одновременном увеличении концентраций нитрат иона свидетельствует о преобразовании форм азота. Доминирующим становится нитрат-ион, исключение составляют придонные воды залива в 2 км ниже устья реки, где концентрации NO_3^- и NH_4^+ находятся в равных долях. Концентрации фосфора и минеральных форм азота в воде залива близки между собой, составляя в среднем 0.31 мг/л для PO_4^{3-} , 0.42 мг/л для NO_3^{-} и 0.28 мг/л для NH_4^{+} . Вместе с тем, они превышают таковые в воде русловой части Усть-Илимского водохранилища: в 2 км выше по течению от Вихоревского залива концентрация PO_4^{3-} составляет 0,14 мг/л, NO_3^{-} – 0,18 мг/л, $NH_4^+ - 0.05$ мг/л. Концентрация NO_2^- в водах залива незначительна (в среднем 0.003мг/л), т.к. эта форма азота является промежуточным, нестойким продуктом в процессе нитрификации. Характерной чертой распределения фосфора и минеральных форм азота в Вихоревском заливе является увеличение их концентраций в придонных слоях воды (рис. 2). При впадении залива в основное русло Усть-Илимского водохранилища концентрации этих компонентов уменьшаются, достигая их средних значений по русловой части. В устье Вихоревского залива концентрации фосфора и азота в поверхностной воде становятся выше, чем в придонной, что указывает на стабилизацию гидрохимического состава водоема после техногенного воздействия и преобладание природных процессов, связанных с жизнедеятельностью фито- и зоопланктона.

Динамика основных биогенных компонентов в Вихоревском заливе связана с проходящими процессами самоочищения в водоеме. В первую очередь, это разбавление загрязненных вод р. Вихорева большим потоком вод Усть-Илимского водохранилища. Вторым процессом самоочищения, является седиментация взвешенных веществ в устье реки, приустьевой зоне и заливе. При впадении р. Вихорева в Вихоревский залив, уменьшение скорости течения приводит к падению транспортирующей способности водного потока, в результате чего происходит осаждение большей части взвеси и активное накопление осадочного материала. Донные отложения в этом районе представлены черно-серыми, почти черными илами с сильным запахом гнили и сероводорода, который указывает на высокое загрязнение донных отложений органическими веществами, поступившими с водами р. Вихорева.

Наибольшим изменениям в воде Вихоревского залива подвержены концентрации кислорода, которые несмотря на их высокие значения в поверхностных слоях, значительно уменьшаются (до $0.59~\rm Mг/n$) в придонных. Такие значимые вариации концентраций O_2 в толще воды связаны с окислением органических веществ. Несмотря на то, что биохимические процессы разложения загрязняющих веществ в заливе идут достаточно интенсивно, долговременное поступление органических веществ с промышленными стоками, их накопление в донных осадках и вторичное поступление в водную среду приводит к недостатку кислорода в придонной воде залива и как следствие, созданию неблагоприятных условий для жизнедеятельности гидробионтов.

Заключение

Результаты исследований показали, что р. Вихорева, несмотря на уменьшение сбросов загрязняющих веществ в последние годы, остается сильно загрязнена элементами техноген-

ного происхождения. Об этом свидетельствуют высокие концентрации NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , Сорг и низкие концентрации O_2 , создающие неблагоприятные условия для местной флоры и фауны. Воды р. Вихорева привносят загрязняющие вещества в Вихоревский залив, который в свою очередь является местом их аккумуляции и переработки. В результате чего, Вихоревский залив становится барьером, блокирующим поступление в Усть-Илимское водохранилище основной массы биогенных элементов, поступающих с производственными стоками г. Братск. Однако, при сохранении высокой техногенной нагрузки и низком уровенном режиме, наблюдаемом в последние годы, буферирующая способность Вихоревского залива может быть значительно ослаблена, вследствие чего возможно ухудшение качества вод русловой части Усть-Илимского водохранилища.

Библиографический список

- 1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2015 году». Иркутск : ООО Издательство "Время странствий", $2014 \, \text{г.} 316 \, \text{c.}$
- 2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2016 году». Иркутск : ООО «Мегапринт», $2017 \, \text{г.} 274 \, \text{c.}$
- 3. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под. ред. Семенова А. Д. Л. : Гидрометеоиздат, 1977. 540 с.
- 4. Стрижева Т. А. Условия и особенности формирования гидрохимического режима, состава и качества вод искусственных водоемов Восточной Сибири (на примере Усть-Илимского водохранилища) : дис.... к. г. н. / Т. А. Стрижева. Иркутск, 1985. 211 с.
- 5. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / под. ред. Исаева Л. К. СПБ : Эколого-аналитический информационный центр "Союз", 1998. 896 с.
 - 6. Алекин О. А. Основы гидрохимии / О. А. Алекин. Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1970. –444 с.
- 7. Алиева В. И. Влияние природных и техногенных факторов на гидрохимический состав рек промышленной зоны г. Иркутска / В. И. Алиева, Н.А. Загорулько // Вода: химия и экология. 2013. № 6. С. 16—21.



УДК 552.321.1

А.А. Иванова^{^1}, Л.Ф. Сырицо^{^2}

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ БЕЗРУДНОСТИ ТУРГИНСКОГО МАССИВА АМАЗОНИТОВЫХ ГРАНИТОВ В ВОСТОЧНОМ ЗАБАЙКАЛЬЕ*

Аннотация. Установлены принципиально различные петрогеохимические закономерности развития безрудного и рудоносных массивов в Восточном Забайкалье. Тургинский массив характеризуется меньшим содержанием Li, Rb, Ta, Nb, F, накоплением Zr, Hf, P3Э, аномальным повышением температуры кристаллизации на этапе формирования главной фазы, нелинейным развитием в координатах Rb-Sr.

Ключевые слова: редкометальные амазонитовые граниты, Восточное Забайкалье, геохимия.

Об авторах:

 $^{^{1}}$ Аспирант, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, st022316@student.spbu.ru.

^{^2} Доктор геолого-минералогических наук, профессор, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург.

A.A. Ivanova, L.F. Syritso

^{*} Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-05-01057 и 18-05-00957.

GEOCHEMICAL PRECONDITIONS FOR THE LACK OF ORE IN TURGA INTRUSION WITH AMAZONITE GRANITE IN EASTERN TRANSBAIKALIA

Abstract. Fundamentally different petrogeochemical regularities of the development of ore-free and ore-bearing massifs in Eastern Transbaikalia have been established. Turga intrusion is characterized by a lower content of Li, Rb, Ta, Nb, F, accumulation of Zr, Hf, REE, abnormal rise in temperature of crystallization at the stage of forming the main phase, non-linear development in the Rb-Sr coordinates.

Keywords: rare-metal Li-F-bearing granite, geochemistry, Eastern Transbaikalia.

Введение

На территории Восточного Забайкалье известны четыре массива амазонитсодержащих литий-фтористых гранитов. С двумя из этих массивов (Орловский и Этыкинский массивы) связаны месторождения тантала. Обособленно выделяется Тургинский массив редкометальных гранитов (РГ), в амазонитовых гранитах которого не происходит концентрирования тантала. Данная работа основана на сопоставлении безрудного Тургинского массива с рудоносными. Рассмотрены закономерности распределения петрогенных и рассеянных элементов.

1. Краткая геологическая характеристика

Тургинский массив амазонитовых гранитов расположен в пределах Газимуро-Аргунской структурно-формационной зоны Восточного Забайкалья и входит в состав сложного интрузива, состоящего из двух пространственно совмещенных комплексов пород: шахтаминского монцодиорит-гранодиорит-гранитового и кукульбейского гранитлейкогранитового, возраст которых составляет 158 и 133 млн лет соответственно. В рамках последнего нами выделяются три фазы внедрения: порфировидные биотитовые граниты (ранняя фаза), протолитионитовые граниты (вторая, главная фаза), амазонитовые литийфтористые граниты (завершающая фаза). [1, 2]

2. Особенности распределения петрогенных элементов

Породы кукульбейского комплекса в пределах Тургинского массива отвечают составу субщелочных лейкогранитов, относятся к типу пород, пересыщенных глиноземом, классу пересыщенных кремнекислотой, группе богатой щелочами. Эти породы характеризуются низким содержанием фемичных и щелочноземельных компонентов, устойчиво повышенными содержаниями всей гаммы флюофильных элементов, содержат молекулярный избыток Al_2O_3 над (CaO+Na₂O+K₂O). Средний состав пород приведен в таблице 1.

Таблица 1 Петрохимический состав гранитов Тургинского, Этыкинского и Орловского массивов, масс. %

	Тургинский массив						инский ссив		Орло	вский м	ассив	[2, 3]		
Компонент	Порфировидные биотитовые граниты	±	Протолитионитовые граниты	±	Амазонитовые гра- ниты	±	Амазонитовые гра- ниты	±	Биотитовые граниты	±	Протолитионитовые граниты	±	Амазонитовые гра- ниты	±

SiO ₂	74.26	0.73	75.19	0.90	75.82	0.45	71.58	1.22	73.67	0.57	72.77	0.51	71.38	0.81
TiO ₂	0.13	0.03	0.11	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.15	0.04	0.17	0.03	0.01	0.00
Al_2O_3	13.83	0.35	12.95	0.48	13.34	0.33	15.68	0.67	13.39	0.09	14.11	0.63	16.25	0.09
Fe_2O_3	0.71	0.20	0.64	0.49	0.35	0.19	0.22	0.09	1.85	0.11	0.77	0.27	0.59	0.33
FeO	0.91	0.37	1.16	0.38	0.88	0.13	0.71	0.17	1.29	0.27	1.10	0.45	0.60	0.44
MnO	0.05	0.02	0.02	0.00	0.04	0.01	0.05	0.02	0.03	0.01	0.04	0.01	0.36	0.08
MgO	0.39	0.16	0.23	0.11	0.28	0.11	0.11	0.05	0.41	0.05	0.38	0.12	0.09	0.02
CaO	0.55	0.26	0.33	0.29	0.17	0.08	0.40	0.20	0.70	0.18	0.73	0.26	0.31	0.19
Na ₂ O	3.41	0.19	3.49	0.39	4.61	0.52	6.16	0.53	4.10	0.36	4.30	0.08	5.31	0.44
K ₂ O	4.57	0.30	4.95	0.38	3.78	0.47	3.90	1.00	5.06	0.28	4.81	0.32	3.21	0.53
P_2O_5	0.05	0.04			0.02	0.00	0.03	0.03						
Число проб	n=	9	n=1	10	n=1	.3	n=	=13	n=	:4	n=	6	n=	6

Как известно, в процессе дифференциации редкометальных плюмазитовых гранитов происходит уменьшение кремнекислотности, рост глиноземистости, инверсия Na/K отношения, увеличение суммарного содержания щелочных элементов. Такой вариант фракционирования характерен для рудоносных массивов. В породах Орловского массива содержание SiO₂ меняется от $73,67\pm0,57$ до $71,38\pm0,81$ масс. %, Al_2O_3 — от $13,39\pm0,09$ до $16,25\pm0,09$, Na_2O+K_2O от $8,02\pm0,30$ до $9,72\pm1,56$.

В отличие от рудоносных массивов, как видно из таблицы 1, на уровне рассмотрения петрогенных элементов процесс фракционирования в ряду дифференциатов Тургинского массива проявляется очень слабо и выражается, напротив, в некотором возрастании кремнекислоты от $74,26\pm0,73$ до $75,82\pm0,45$ масс. % при сохранении глиноземистости и инверсии Na/K отношения в сторону преобладания натрия. В целом для ряда дифференциатов характерно небольшое возрастание суммы Na₂O+K₂O до 9 масс. %. Более устойчиво, но слабо контрастно ведут себя такие элементы, как железо, титан, магний и кальций, для которых характерно снижение концентраций в процессе кристаллизационной дифференциации $(0,13\rightarrow0,11\rightarrow0,02$ масс. % для титана; $0,55\rightarrow0,33\rightarrow0,29$ масс. % для кальция). Индекс плюмазитовости A/CNK варьирует в пределах 1-1,25.

Различный характер фракционирования рудоносных массивов и Тургинского массива проявляется на диаграмме кремнекислотности-щелочности, где тренды их эволюции имеют противоположную направленность.

3. Закономерности распределения рассеянных элементов

В качестве главных показателей степени фракционирования массивов редкометальных гранитов рассматриваются уровни относительной концентрации Rb и Sr (рис. 1), отражающие степень развития интрузивной системы и меру ее подготовленности к редкометальному рудогенезу [4].

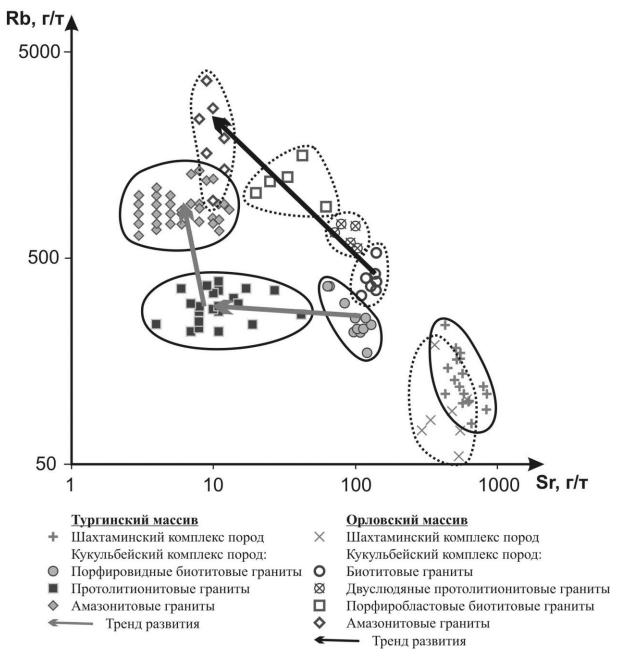


Рис. 1. Уровни концентрации Rb и Sr в ряду дифференциатов Тургинского и Орловского интрузивов; Rb и Sr определены методом РФА

Как уже отмечалось нами ранее [5], граниты ранней фазы Тургинского массива образуют поле составов, обусловленное вариацией стронция от 130 до 64 г/т при содержании рубидия от 174 до 366 г/т. Породы главной фазы отличаются резким уменьшением Sr (среднее содержание 10 г/т) при отсутствии заметного накопления Rb. В амазонитовых гранитах, напротив, прослеживается широкая вариация по Rb (от 640 до 1325 г/т) при отсутствии вариации Sr (от 3 до 13 г/т). Отличительной особенностью массива является крайне низкое содержание Sr, в главной фазе концентрация его составляет 12±5 г/т против 89±14 г/т в аналогичных протолитионитовых гранитах Орловского массива.

В координатах содержаний Rb-Sr поля составов, соответствующие дифференциатам Орловского массива, расположены выше фигуративных точек Тургинского массива и образуют плавный линейный тренд (рис. 1). Эти литий-фтористые граниты изначально богаче своих Тургинских аналогов, особенно заметно это в отношении рубидия. Другая особенность – значительный масштаб накопления Rb при схожем сбросе содержания стронция. Концентрация Rb в кварц-амазонит-альбитовых гранитах Орловского интрузива достигает 3676 г/т, в то время как для амазонитовых гранитов Тургинского интрузива эта цифра составляет лишь 1325 г/т.

Для редкометальных гранитов характерно совместное накопление лития и фтора. Породы Тургинского интрузива в ранней фазе содержат 65-194 г/т Li и 0,03-0,08 масс. % F. Породы главной фазы содержат 108-517 г/т Li и от 0,03 до 0,53 (в среднем 0,16±0,15) масс. % F. Амазонитовые граниты характеризуются широкой вариацией концентрации лития в пределах 129-2000 г/т и фтора от 0,06 до 0,27 масс. %. Содержание Li и F в тургинских породах на порядки ниже, чем в породах рудоносных интрузивов. Породы вмещающего шахтаминского комплекса в пределах Тургинского интрузива характеризуются резко повышенными содержаниями лития, сопоставимыми с породами главной фазы кукульбейского комплекса. Повидимому, это связано с метасоматическим воздействием расплава амазонитовых гранитов.

В пределах Орловского месторождения содержание фтора составляет 1,80-1,52 масс. %, литий накапливается от 258-1012 г/т в биотитовых гранитах до 4370-18404 г/т в рудоносных амазонитовых гранитах. Амазонитовые граниты рудоносных Этыкинского и Ачиканского массивов тоже содержат 830-3900 г/т лития.

Главными рудными компонентами рудоносных массивов РГ в Восточном Забайкалье являются тантал и ниобий. В Тургинском массиве накопление Та и Nb от биотитовых гранитов до амазонитовых гранитов составляет лишь от 2-4 до 9-19 г/т для тантала и от 14-34 до 62-95 г/т для ниобия. По сравнению с Тургинским интрузивом в Орловском массиве накопление Та прослеживается от 3-6 г/т в биотитовых гранитах материнского Хангилайского массива до максимальных содержаний в 446 г/т в амазонитовых гранитах, Nb от 16 до 269 г/т соответственно. Этыкинский и Ачиканский массивы характеризуются концентрацией тантала до 121 г/т и ниобия до 423 г/т.

Заслуживает внимания различный характер поведения тугоплавких элементов (Zr, Hf, P3Э) в процессе фракционирования. Нестандартный характер их распределения является особенностью Тургинского массива. В процессе его формирования происходит обогащение тугоплавкими элементами и, в частности, цирконием. Концентрация Zr существенно растет (с 60-100 до 190-330 г/т) в главной фазе и незначительно уменьшается в амазонитовых гранитах (широкий диапазон с содержанием Zr в пределах 56-358 г/т). В отличие от Тургинского интрузива, для рудоносного Орловского интрузива характерно постепенное снижение концентрации по мере возрастания Rb/Sr отношения. Та же тенденция сохраняется и в отношении суммарного содержания редких земель.

В пределах Тургинского массива редкоземельные элементы в целом повторяют поведение Zr, их суммарное содержание растет от 182 до 337 г/т к главной фазе с уменьшением в амазонитовых редкометальных гранитах до 113 г/т. Биотитовые граниты ранней фазы характеризуются небольшим преобладанием легких элементов над тяжелыми и наличием небольшой европиевой аномалии, сумма P3Э 134-301 г/т, La/Yb от 12 до 37. На этапе формирования пород главной фазы происходит резкое увеличение суммарного содержания P3Э до 225-407 г/т, при этом La/Yb отношение остается на прежнем уровне от 13 до 28, отрицательная европиевая аномалия в сравнении с предыдущим этапом увеличивается. В амазонитовых гранитах Тургинского массива сумма Р3Э снова уменьшается до 71-137 г/т, сильно выделяется отрицательная европиевая аномалия, проявляются небольшие тетрад-эффекты, проявляется большее обогащение тяжелыми элементами (La/Yb=1-5).

На Орловском же месторождении La/Yb отношение меняется от 8-11 в биотитовых гранитах до 2-5 в амазонитовых гранитах при соответствующем плавном уменьшении суммарного содержания P3Э от 100-187 г/т до 40-47 г/т. Спектры P3Э на этом объекте отлича-

ются от тургинских. В порфиробластовых гранитах резко возрастает доля тяжелых РЗЭ. В отличие от Тургинского массива, на Орловском месторождении выявлены яркие тетрадэффекты, что контрастно отличает спектры поздних дифференциатов Орловского массива от аналогичных пород Тургинского массива [3].

4. Особенности температурного режима

При изучении Тургинского массива применялись различные геотермометры [6], в том числе: 1) по степени насыщения силикатного расплава Zr [7]; 2) по уровню концентрации Тi в цирконе – геотермометр «Ti-in-Zircon» [8]; 3) по морфологии циркона [9]. Наиболее полные данные получены при использовании методики по [7]. Установлено, что температура кристаллизации в ряду дифференциатов Тургинского интрузива не плавно снижается, как это типично для массивов с классическим развитием магматического процесса, а напротив, резко повышается на 100 °C на этапе формирования пород главной фазы (от 710-740 °C для биотитовых гранитов до 810-850 °C для протолитионитовых гранитов). К моменту образования амазонитовых гранитов температура кристаллизации снижается. При этом заслуживает внимания то обстоятельство, что тургинские амазонитовые граниты являются наиболее высокотемпературными из всех рассмотренных – 720-750 °C. В противоположность этой особенности орловские амазонитовые граниты характеризуются температурой кристаллизации в 620-710 °C. Амазонитовые граниты Этыкинского массива близки к амзонитовым гранитам Тургинского массива (710-770 °C), однако в среднем чуть более низкотемпературны.

5. Обсуждение результатов и заключение

Как показали проведенные исследования, массивы РГ Восточного Забайкалья отличаются друг от друга особенностями исходного состава гранитов и путями дифференциации. Во-первых, следует отметить различную петрохимическую направленность трендов дифференциации пород Тургинского и рудоносных Орловского и Этыкинского массивов. Особенность эвлюции рудоносных массивов — это уменьшение концентрации SiO₂ от 73,6 до 68,6 масс. %, Al₂O₃ от 14,0 до 15,6 масс. %, рост суммы щелочных элементов от 8,3 до 11,2 масс. %, в то время как в Тургинском массиве, напротив, происходит накопление кремнекислоты при сохранении глиноземистости и слабом возрастании щелочности.

Принципиальные различия между массивами демонстрирует и диаграмма в координатах Rb-Sr. Если для рудоносного Орловского интрузива мы видим линейное развитие рудномагматической системы, то в случае безрудного Тургинского интрузива фиксируется довольно слабое концентрирование редких элементов. При этом тренд фракционирования получается не линейным, а дугообразным, что можно интерпретировать как комбинацию двух линейных трендов развития, отражающих двухкомпонентное смешение на этапе формирования пород главной фазы.

Сопоставление трех массивов (Тургинского, Этыкинского, Орловского) показало, что распределение в них редких щелочных и тугоплавких элементов носит различный характер. Так, граниты Тургинского интрузива изначально обеднены Li, Rb, Ta, Nb, F в сравнении с рудоносными массивами Восточного Забайкалья, что позволяет предполагать непосредственную зависимость оруденения от первоначальной обогащенности этими элементами.

Традиционным для редкометальных плюмазитовых гранитов является снижение в расплаве в процессе дифференциации доли характерной ассоциации тугоплавких элементов – Zr, Hf, Th, U, P3Э. Однако в ряду дифференциатов Тургинского массива наблюдается резкое накопление этих элементов в гранитах главной фазы.

Таким образом, установлено аномальное развитие магматического процесса, формирующего Тургинский массив. Специфической особенностью развития этого массива является скачкообразное возрастание температуры кристаллизации на этапе формирования пород главной фазы, сопровождающееся повышением содержания характерной ассоциации туго-

плавких элементов — Zr, Hf, P3Э, U, Th. Наиболее вероятным представляется ювенильное воздействие на кристаллизующийся расплав на этапе формирования протолитионитовых гранитов главной фазы, определившее проявление признаков агпаитности расплава и смену его геохимической специализации. Это обстоятельство объясняет отличие геохимических особенностей пород Тургинского массива от пород рудоносных Орловского и Этыкинского массивов.

Приведенный выше материал дает основание выделить две причины, определяющие безрудность амазонитовых гранитов Тургинского массива: с одной стороны, низкое содержание Li, Rb, F, Ta, Nb в исходном расплаве, с другой стороны, нарушение традиционного хода фракционирования массива, сопряженное с подъемом температуры кристаллизации пород на этапе формирования главной фазы. Помимо поышения температуры, возрастания щелочности, в расплаве произошло изменение традиционной геохимической специализации, связанное с накоплением элементов другой ассоциации, характерной для щелочных пород. Описанный процесс представляется возможным объяснить ювенильным воздействием, однако такое утверждение требует дополнительных исследований.

Библиографический список

- 1. Сырицо Л.Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования. СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун-та, 2002. 357 с.
- 2. Трошин Ю.П., Гребенщикова В.И., Бойко С.М. Геохимия и петрология редкометальных плюмазитовых гранитов. Новосибирск: Наука, 1983, 182 с.
- 3. Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В., Томас Р., Трамболл Р.Б. Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология, 2010, том 18, №2, с.139-167.
- 4. Сырицо Л.Ф., Спиридонов А.А., Топорский В.Н. Уровни концентрации Rb и Sr как геохимические индикаторы развития внегеосинклинального магматизма Восточного Забайкалья // Геохимия. 1989. С. 1258-1269.
- 5. Иванова А. А., Сырицо Л. Ф. Геохимические особенности Тургинского массива амазонитовых гранитов в Восточном Забайкалье // Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования. Всероссийская конференция, посвященная 85-летию ИГЕМ РАН. Москва, 25-27 ноября 2015г. Материалы докладов. М.: ИГЕМ РАН. 2015. С. 53–54.
- 6. Иванова А.А., Сырицо Л.Ф. Температурный режим формирования Тургинского интрузива редкометальных плюмазитовых гранитов в Восточном Забайкалье // Материалы Шестой Российской молодежной научно-практической Школы с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования», 28 ноября 2 декабря 2016г. М.: ИГЕМ РАН, 2016.
- 7. Watson E., B., and Harrison T., M. Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. Earth Planet 64:295-304 (1983).
- 8. Ferry J.M., Watson E.B. (2007) New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. Contrib Mineral Petrol 154:429–437
- 9. Pupin, J.P. Zircon and granite petrology / J.P. Pupin // Contributions to Mineralogy and Petrology. -1980. V.73. P.207 220.



УДК 549.5+553.067(470.21)

A.A. Компанченко 1 , A.B. Волошин 2 , A.B. Базай 3

Cr-Sc-V МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В КОЛЧЕДАННЫХ РУДАХ ЮЖНОЙ ПЕЧЕНГИ, КОЛЬСКИЙ РЕГИОН

Аннотация. В статье приводятся новые данные о нехарактерной для данных образований Cr-Sc-V минерализации в колчеданных рудах участка Брагино, Южная Печенга. Данные элементы образуют как собственные минеральные формы (оксидные и силикатные), так и входят в минералы в качестве существенных примесей.

Ключевые слова: хром, скандий, ванадий, минералы, колчеданные руды, Кольский регион

Об авторах:

¹Нет, нет, мл. н. с., КНЦ РАН, Anamumы, komp-alena@yandex.ru
²Д.г.-м.н., ст.н.с., гл.н.с., КНЦ РАН, Anamumы, vol@geoksc.apatity.ru
³К.г.-м.н., нет, н.с. КНЦ РАН, Anamumы, bazai@geoksc.apatity.ru

A.A. Kompanchenko, A.V. Voloshin, A.V. Bazai

CR-SC-V MINERALIZATION IN MASSIVE SULFIDE ORE OF THE SOUTH PECHENGA, THE KOLA REGION

Abstract. This paper gives a new data about Cr-Sc-V mineralization in the massive sulfide ores of the Bragino occurences, South Pechenga, which is unusual for these formations. These elements form both their own mineral forms (oxide and silicate), and enter in minerals as essential impurities.

Keywords: chromium, scandium, vanadium, minerals, massive sulfide ore, the Kola region

Введение

Южно-Печенгская структурная зона (ЮПСЗ) является частью нижне-протерозойской рифтогенной структуры Печенга-Имандра-Варзуга, располагается в северо-западной ее части (рис.1).

Колчеданные руды развиты на участке Брагино, который расположен в осевой части на юго-восточном блоке ЮПСЗ (рис.1, выделенный фрагмент). Центральная его часть представлена метапикробазальтами меннельской толщи. На северном и южном флангах участка развиты вулканогенно-осадочные образования брагинской свиты. В вулканитах, преимущественно за пределами участка, закартированы малые тела диоритов, гранит-порфиров, лампрофиров, сиенитов комплексов брагинских малых тел. По вулканогенно-осадочным толщам широко развиты метасоматические образования - кварциты, березиты, листвениты, основные метасоматиты, альбититы [2].

Согласно отчету о поисковых работ на золото в пределах ЮПСЗ [3] и наших полевых наблюдений, тело колчеданных руд представлено пластом мощностью от 5 до 7 метров СЗ-ЮВ простирания, СВ падения под углом 75°, протяженность пласта предположительно до сотни метров. Оно вскрыто несколькими горными выработками (канавами), но его большая часть перекрыта четвертичными образованиями, поэтому точные размеры тела и взаимоотношение с вмещающими комплексами остается невыясненным. На контактах колчеданных руд с вмещающими вулканитами в одной из выработок отмечаются тонкие зоны альбититов и кварцитов, возможно, это свойственно всему телу.

По текстурным признакам колчеданные руды разделены на четыре типа: массивные, полосчатые, брекчированные и вкрапленные [3].

По нашим данным, массивные руды по вещественному составу и в зависимости от количества сульфидов разделены на три типа. Пирротиновые руды I типа выделены в центральной части рудного тела, состоят на 90-95% из сульфидов, 90% из которых приходится на пирротин, остальные - марказит, халькопирит, молибденит, практически отсутствует сфалерит. Пирротиновые руды II типа - наиболее распространены на всем участке. Они состоят на 80-85% из сульфидов, из которых 60% приходится на пирротин, по 15% на халькопирит и сфалерит, остальные - марказит, пирит, молибденит, галенит и др. В пирротиновых рудах II типа обнаружены «гнезда», на 85% сложенные крупнокристаллическим пиритом - третий тип руд, с нерудными минералами в интерстициях.

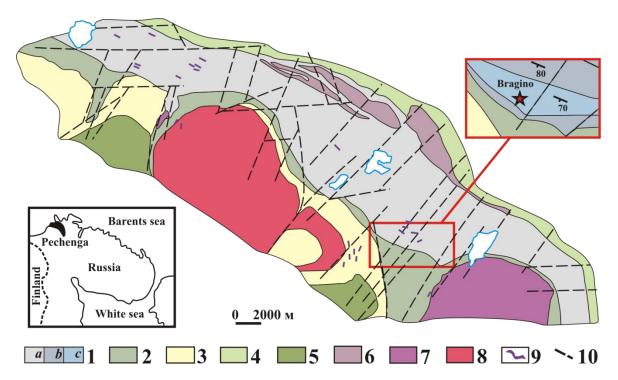


Рис. 1. Геологической строение Южно-Печенгской структурной зоны (по [1], упрощено автором): 1а - Пороярвинская серия - метаморфизованные песчаники, алевролиты, пелиты, андезидациты, базальты, пикробазальты; 1b - Брагинская серия; 1c - Меннельская серия; 2 - Песчанозерская толща - сланцеватые амфиболиты, хлорит-амфиболовые сланцы, метаморфизованные базальты и их туфы; 3 - Тальинская толща - ритмично-слоистые биотитовые, двуслюдяные гнейсо-сланцы, прослои амфиболитов; 4 - Свита Матерт - метаморфизованные базальты шаровые и массивные их туфы, силы габбро-диабазов; 5 - Каскамский габбро-гранодиоритовый комплекс - метаморфизованные габбро, габбронориты и сланцеватые амфиболиты по ним; 6 - Порьиташский комплекс субвулканических андезидацитовых порфиритов; 7 - Каскельяврский диоритовый комплекс - кварцевые диориты, диориты, гранодиориты, габбродиориты, преобладают гнейсовидные и осланцованные; 8 - Шуонинский плагиогранитный комплекс - плагиограниты метаморфизованные, граниты микроклин-плагиоклазовые гнейсовидные; 9 - Брагинский комплекс малых тел и жил - диориты, гранит-порфириты, сиениты, лампрофиры; 10 - разрывные нарушения

В колчеданных рудах участка Брагино, пиритовых и пирротиновых II типа, были обнаружены реликты некой гидротермальной системы. Она представляет собой будинированные жилки кварц-альбитового состава (рис. 2). Краевые зоны этих жилок частично растворены, в местах разломов жилок прослеживается цепочки из мелких осколков кварцальбитового состава. Части жил могут быть на разных расстояниях друг от друга, чаще всего они разноориентированы, но, несомненно, когда-то они составляли единую систему. Изучение внутреннего строения показало, что в них центральная часть сложена альбитом, а краевая - кварцем (рис. 3).

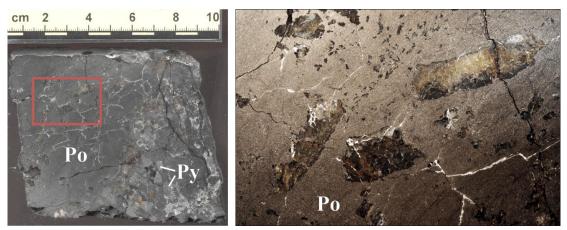


Рис. 2. Реликты кварц-альбитовых жилок в пирротиновых рудах II типа. Ро - пирротин, Ру - пирит. Белый минерал в трещинах - роценит

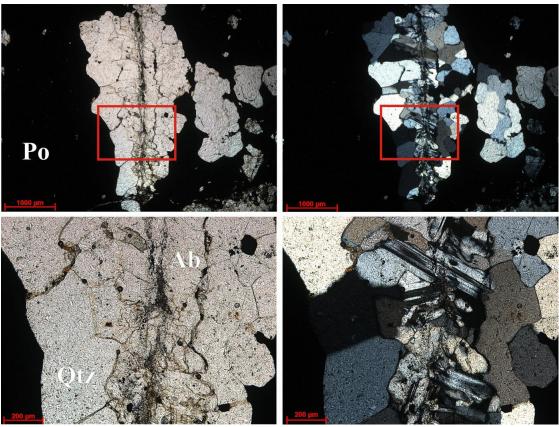


Рис. 3. Строение кварц-альбитовой жилки в шлифе: слева - николи параллельны, справа - скрещены. Ро - пирротин, Qtz - кварц, Ab - альбит

В результате проведенных нами минералогических исследований колчеданных руд уч. Брагино, в них был выявлен необычный тип минерализации, в целом не характерный для подобных образований. Этот тип объединяет в себе минеральные формы четырех основных элементов: V, Cr, Ti и Sc. Минеральные формы V, Cr, Ti и Sc представлены как собственными минеральными видами (табл.), также эти элементы входят в качестве существенной примеси в другие минералы [4-7].

Изучение минералов колчеданных руд проводилось на оптическом микроскопе Axioplan в отраженном поляризованном свете с блоком видиорегистрации. Исследование морфологии, фазовой и внутрифазовой неоднородности минералов проводились при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO-1450 с оценкой состава минеральных фаз посредством энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) Bkuker XFlash 5010 (ГИ КНЦ

РАН). Так же исследования химического состава и неоднородности проводились на СЭМ Hitachi S-3400N с ЭДС Oxford X-Max 20 (ресурсный центр (РЦ) СПбГУ «Геомодель», Санкт-Петербург). Химический анализ однородных зёрен минералов размером более 20 мкм выполнен на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca MS-46 в Геологическом институте КНЦ РАН.

Таблица

Сводная таблица распространённости собственных минералов Cr, Sc,V и Cr-,Sc-,V-содержащих минералов в колчеланных рудах участка Брагино

Минерал	Формула	Сульфиды	Реликты кварц альбитовых жил
(Рутил)	TiO ₂	X	X
(Ильменит)	FeTiO ₃	X	X
Кульсонит	FeV ₂ O ₄	X	X
Хромит	FeCr ₂ O ₄	X	
(Магнетит)	FeFe ₂ O ₄	X	
Ноланит	$(V^{3+},Fe^{3+},Fe^{2+},Ti)_{10}O_{14}(OH)_2$	X	X
Кызылкумит	Ti ₂ VO ₅ (OH)	X	
Шрейерит	V ₂ Ti ₃ O ₉		X
Тиванит	TiVO ₃ (OH)		X
Бердесинскиит	V_2TiO_5		X
(Кричтонит)	$Sr(Mn,Y,U)Fe_2(Ti,Fe,Cr,V)_{18}(O,OH)_{38}$	X	X
(Сенаит)	$Pb(Mn,Y,U)(Fe,Zn)_2(Ti,Fe,Cr,V)_{18}(O,OH)_{38}$	X	X
(Линдслейит)	$(Ba,Sr)(Zr,Ca)(Fe,Mg)_2(Ti,Cr,Fe)_{18}O_{38}$	X	X
(Давидит-(La))	$La(Y,U)Fe_2(Ti,Fe,Cr,V)_{18}(O,OH,F)_{38}$	X	
(Давидит-(Се))	$Ce(Y,U)Fe_2(Ti,Fe,Cr,V)_{18}(O,OH,F)_{38}$	X	
Тортвейтит	$Sc_2Si_2O_7$	X	X
«Ванадоалланит- (Ce)»	$\textbf{CaCeV}^{3+}\textbf{AlFe}^{2+}(Si_2O_7)(SiO_4)\textbf{O}(\textbf{OH})$		X
«Ванадоалланит - (Nd)»	$\pmb{CaNdV^{3+}AlFe^{2+}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)}$		X
Джервисит	NaSc ³⁺ Si ₂ O ₆	X	
Роскоэлит	$KV^{3+}2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	X	X
(Мусковит)	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	X	X
(Флогопит)	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	X	
(Клинохлор)	$Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	X	

(Шамозит)	$(Fe^{2+},\!Mg,\!Al,\!Fe^{3+})_6(Si,\!Al)_4O_{10}(OH,\!O)_8$	X	X
«Mph V-Al-Si-O»		X	

Примечание. В скобках указаны Cr-, Sc-, V-содержащие минералы. В кавычки заключены фазы, которые не имеют на сегодняшний день статуса минерального вида. Жирным выделены минералы, установленные автором впервые для Кольского региона.

Среди минеральных форм хрома выявлен только хромит, который сохраняется в виде реликтов в центральных частях кристаллов кульсонита [7]. В основном хром входит в качестве примеси в минералы ванадия. Примечательно, что в силикатных минералах, явно имеющих более позднее происхождение относительно оксидных минералов, роль ванадия значительно преобладает над хромом, последний чаще всего даже не обнаруживается в этих фазах. Хром входит в качестве примеси в основном в оксидные минеральные формы.

Ванадиевая минерализация распространена в рудах крайне широко. Ванадий является видообразующим как в оксидных, так и в некоторых силикатных минералах. Среди оксидов ванадия можно выделить две ветви - Fe-V (кульсонит, ноланит) и Ti-V (кызылкумит, шрейерит, тиванит, бердесинскиит). Существенная примесь ванадия установлена рутиле, ильмените и сложных оксидах - титанатах - минералах группы кричтонита. В составе рутила отмечены необычно высокие концентрации ванадия - до $10 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_3$, а также вольфрама. В некоторых зональных индивидах рутила отмечаются зоны с содержанием WO₃ до 13 мас.%. Причем участкам с повышенным содержанием вольфрама всегда сопутствуют повышенные содержания ванадия, но не наоборот. Содержания ванадия в ильмените могут достигать $3 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_3$. Среди минералов группы кричтонита выявлены кричтонит, сенаит, давидит-(La), давидит-(Ce), линдслейит. Наиболее распространенными являются сенаит и кричтонит. Характерной особенностью всех минералов группы кричтонита, установленных в колчеданных рудах Брагино, является повышенное содержание ванадия (до $18 \text{ маc.}\% \text{ V}_2\text{O}_3$) и скандия (до $3 \text{ маc.}\% \text{ Sc}_2\text{O}_3$). В них также отмечается и хром - до $9 \text{ мac.}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ [5].

Среди силикатов выявлен роскоэлит - ванадиевый аналог мусковита, и минеральные фазы, требующие дальнейшего изучения (табл, названия в кавычках). Так же примесь ванадия установлена в мусковите, флогопите, клинохлоре и шамозите, тортвейтите и джервисите.

Совершенно неожиданными стали находки собственных фаз скандия в колчеданных рудах Южной Печенги - тортвейтта и джервисита - скандиевого аналога эгирина. В качестве примеси скандий отмечается в минералах группы кричтонита и кызылкумите. В Кольском регионе тортвейтит известен только в редкометалльных пегматитах Колмозерского поля пегматитов [8]. Джервисит - редкий минерал семейства пироксенов. Известно всего несколько проявлений этого минерала: Дэдхорс Крик, Канада и несколько точек минерализации в Италии. В этих месторождениях появление скандиевых фаз связывают с постмагматической стадией становления гранитных интрузий [9, 10].

Невыясненным остается генетическая позиция данного типа минерализации. Присутствие скандия и локализация многих минеральных форм Cr-Sc-V минерализации в реликтах кварц-альбитовых жил могут указывать на гидротермальное происхождение данного типа минерализации, однако, морфология и присутствие некоторых минералов в самих сульфидах говорят о большой роли метаморфических процессов.

Библиографический список

- 1. Вороняева Л.В. Геология и золотоносность Южно-Печенгской структурной зоны: диссертация к.г.-м. наук / Л.В. Вороняева. Санкт-Петербург, 2008 178 с.
- 2. Ахмедов А.М., Вороняева Л.В., Павлов В.А. и др. Золотоносность Южно-Печенгской структурной зоны (Кольский полуостров): типы проявлений и перспективы выявления промышленных содержаний золота // Региональная геология и металлогения. -2004. -№ 20. -C.143-165.
- 3. Вороняева Л.В. Информационный отчет о результатах поисковых работ на золото и другие полезные ископаемые в пределах Южно-Печенгской структуры в 2000-2004 гг. 2004. В 5 томах. 751 стр.

- 4. Карпов С. М., Волошин А. В., Савченко Е. Э., Селиванова Е. А. Минералы ванадия в рудах колчеданного месторождения Пирротиновое ущелье (Кольский полуостров) // Записки РМО. -2013. -№3. -С.83-99.
- 5. Карпов С.М., Волошин А.В., Компанченко А.А., Савченко Е.Э., Базай А.В. Минералы группы кричтонита в колчеданных рудах и рудных метасоматитах протерозойских структур Кольского региона // Записки РМО. -2016. -№ 5. -С. 39-56.
- 6. Компанченко А.А., Волошин А.В. Минеральные формы V, Cr, Ti и Sc в протерозойских колчеданных проявлениях Кольского региона // Труды XIV Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвященной 100-летию со дня рождения акад. АН СССР А.В. Сидоренко и д.г.-м.н. И.В. Белькова. Апатиты. -2017а. -С. 117-120.
- 7. Компанченко А.А., Волошин А.В., Базай А.В., Полеховский Ю.С. Эволюция хром-ванадиевой минерализации в колчеданных рудах участка Брагино Южно-Печенгской структурной зоны (Кольский регион) на примере шпинелидов // Записки РМО. -2017б. -№5. -С.44-59.
- 8. Волошин А.В., Гордиенко В.В., Пахомовский Я.А. О скандиевой минерализации и первой находке тортвейтита $Sc_2Si_2O_7$ в гранитных пегматитах Кольского п-ова // Докл. АН СССР. -1991. -Т. 318. -№ 4.
- 9. Mellini, M., Merlino, S., Orlandi, P., Rinaldi, R. Cascandite and jervisite, two new scandium silicates from Baveno, Italy // American Mineralogist. -1982. -67. -PP. 599-603.
- 10. Potter, E. G. and Mitchell, R.H. Mineralogy of the Deadhorse Creek volcaniclastic breccia complex, northwestern Ontario, Canada // Contributions to Mineralogy and Petrology. -2005. -150 (2). -PP. 212-229.



УДК 549.261:549.2:549.057

А. А. Кораблин¹, А. Н. Крук², А. Г. Сокол³

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ FE-FE₃C-FE₆CN ПРИ ДАВЛЕНИИ 7.8 ГПА И ТЕМПЕРАТУРЕ 1150-1350°C*

Аннотация. Экспериментально при давлении 7,8 ГПа и температуре 1150-1350 °C изучены фазовые отношения системе $Fe-Fe_3C-Fe_6CN$. Получены данные о растворимости углерода и азота в у-Fe, Fe_3C и находящимся с ними в равновесии металлическом расплаве. Анализ полученных данных позволил выявить потенциальные концентраторы углерода и азота в металл-насыщенной мантии при P-T параметрах, которые моделируют условия на глубине около 250 км.

Ключевые слова: мантия, глубинный цикл углерода и азота, самородное железо, флюидный режим.

Об авторах:

^1 Инженер-исследователь, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3, korablin@igm.nsc.ru.

^2 К.г-м.н., научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3, <u>krukan@igm.nsc.ru.</u>

^3 Д.г-м.н., ведущий научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3, sokola@igm.nsc.ru.

A. A. Korablin, A. G. Sokol, A. N. Kruk

AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE PHASE FORMATION IN THE FE-FE₃C-FE₆CN SYSTEM AT A PRESSURE OF 7.8 GPA AND A TEMPER-ATURE OF 1150-1350 °C

^{*} Исследование выполнено в рамках государственного задания, проект №0330-2016-0007 и за счет гранта Российского научного фонда (проект 16-17-10041).

Abstract. Phase relations for the Fe-Fe₃C-Fe₆CN system were studied experimentally at 7.8 GPa and 1150-1350 $^{\circ}$ C. Data on the solubility of C and N in γ -Fe, Fe₃C and equilibrated metal melt were obtained. Analysis of the experimental results made it possible to identify potential concentrators of C and N in metal-saturated mantle under P-T parameters, which simulate conditions at a depth of about 250 km.

Keywords: mantle, the deep cycle of carbon and nitrogen, native iron, fluid regime.

Исследование глубинных циклов углерода и азота обуславливает значительный интерес к их фазам-концентраторам, стабильным в условиях мантии. Одной из таких фаз для сидерафильных углерода и азота является самородное железо. Глубинные ксенолиты, вынесенные на поверхность кимберлитовыми магмами, являются важными источником информации формирования мантийных пород [1]. Оценки окислительно- $P-T-fO_2$ условиях восстановительного потенциала ксенолитов гранатсодержащих перидотитов из литосферной мантии в пределах Каапвальского [2], Слейв [3] и Сибирского [4, 5] кратонов показывают, что fO_2 мантийных пород уменьшается от +5 $\Delta log fO_2$ IW до +1 $\Delta log fO_2$ IW с увеличением глубины от 100 до 220 км. На основании этого тренда и термодинамических расчетов был сделан вывод, что fO_2 на глубине ~250 км должна снижаться до значений буфера железовюстит (IW) [6, 7]. Согласно оценкам Фроста с коллегами [8] при fO_2 контролируемой равновесием Fe⁰-Fe²⁺ содержание металла в породах с увеличением глубины от 250 до 660 км должно расти с 0,1 до 0,5 мас.%. Важнейшим доказательством стабильности самородного металла в мантии является его обнаружение в виде включений в алмазах и других глубинных минералах [1, 9-14]. Самородный металл, как правило, более чем на 90 мас. % состоит из железа, а основными примесями в нем являются: никель, углерод, сера, медь, кобальт и азот. В зависимости от концентрации металл может быть представлен следующими фазами: аустенитом, когенитом (Fe₃C, природный аналог цементита), а также твердыми растворами Fe-Ni и Fe-Ni-S [1, 10, 12, 15]. Металлическая фаза, также может быть концентратором азота [16, 17]. В связи с методическими трудностями азот ранее не фиксировался в составе включений металла. Однако, последние данные показывают, что в некоторых включениях его концентрация может достигать 7.3-9.1 at.% [14]. Более того, в алмазе уже обнаружены включения нитрида железа [14]. Не смотря на высокую актуальность при мантийных Р-Т параметрах хорошо исследована только система Fe-С [18]. Нами впервые начаты работы по исследованию системы Fe-Fe₃C-Fe₃N [19].

В работе экспериментально при давлении 7,8 ГПа и температуре $1150\text{-}1350^{\circ}\text{C}$ исследована система Fe-Fe₃C-Fe₆CN. При 1150°C изучены фазовые отношения в субсолидусе системы. При 1350°C (соответствующей температуре эвтектики для Fe-Fe₃C системы при 7,8 ГПа [18]) получены данные о растворимости углерода и азота в аустените (γ -Fe), когените (Fe₃C) и находящимся с ними в равновесии металлическом расплаве, а также исследованы фазовые отношения в системе при P-T-fO₂ параметрах, которые моделируют условия в субкратонной мантии на глубине 250 км при тепловом потоке 40 мВт/m^2 и мантийной адиабаты Tp= 1300°C [20, 21].

Эксперименты выполнены на многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС). В качестве исходных материалов применяли: синтезированный при 6,3 ГПа и 1400°С карбид железа Fe₃C (с использованием смеси Fe⁰ марки ОСЧ и графит марки МГ ОСЧ), реактив Fe₃N с содержанием азота 7.8 ат.% и порошок Fe⁰ марки ОСЧ. Смеси порошков помещали в графитовые или керамические контейнеры (представляющие собой шайбы с тремя или четырьмя глухими отверстиями) и затем закрывали с крышками. Керамические контейнеры из мелкокристаллического агрегата кварца и энстатита, получали из талька путем его предварительной обработки и отжига (при 800°С в течение 1 часа). Длительность большей части экспериментов варьировала от одного до десяти часов. При длительности экспериментов боле 10 часов степень окисления системы резко росла. Тесты показали, что длительности 4 часа при 1150°С и 1 часа при 1350°С было достаточно для получения равновесных фазовых отношений и минимизации потери азота. Скорость охлаждения

образцов при закалке составляла 200 град/с. Согласно проведенным калибровочным экспериментам точность измерения давления и температуры составляла ± 0.1 ГПа и ± 20 °C.

Полученные после экспериментов образцы были смонтированы в шашку, залиты эпоксидной смолой и отполированы с использованием корундовых порошков размерностью 5 и 1 микрон. Для визуализации текстур и избирательного окрашивания фаз, отполированные поверхности образцов были протравлены в 5% растворе азотной кислоты в этиловом спирте с содержанием 0.1 об.% HCl [22] и исследованы на оптическом микроскопе «Carl Zeiss Stemi 2000-С». При использованном режиме травления степень окрашивания различных фаз зависела от содержания в них азота. Карбид железа (Fe₃C) не окрашивался, в то время как более богатые азотом фазы окрашивались в коричневый цвет. Изучение фазовых взаимоотношений в продуктах экспериментов и выполнение полуколичественного анализа проводили на сканирующем микроскопе «Tescan MYRA 3 LMU» (SEM). Химический состав образцов был определен с использованием микрозонда «Jeol JXA-8100» (EPMA). Параметры съемки: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток поглощенных электронов 200 нА и диаметр пучка электронов 1-2 мкм для твердых фаз и 100 мкм для закалочных расплавов. В процессе съемки, после каждого десятого анализа, снимали стандарт. Стандартами служили: Fe₃N, Fe₃C, Fe и Fe₂O₃. Содержание углерода и азота в когените (Fe₃C) и аустените (γ-Fe) были измерены с точностью 5 отн.%, а железо и кислород 2 отн.%. Предел обнаружения углерода и азота данным методом составлял 0.1 мас.%. Количественный анализ углерода и азота в когените и аустените также проводили при помощи СНN-анализатора фирмы «Carlo Erba» (модель 1106с) точностью ± 0.3 мас.% [23]. Синтезированные фазы были изучены методом Гандольфи на дифрактометре «Stoe IPDS-2T» (XRD). Дифракционные профили были обработаны в WinXPow. Для рентгенофазового анализа была использована база данных PDF-4 Minerals [24].

Полученные данные позволяют определить границы одно-, двух- и трехфазных полей в системе и для температур 1150 и 1350° С построить изотермические сечения системы. В низкотемпературных образцах после экспериментов при 1150° С закаленный расплав не фиксировался. На основе данных, полученных методами травления и рентгенофазового анализа, а также с использованием сканирующего микроскопа было выделено 3 типа фазовых ассоциаций: $Fe_3C + \gamma$ -Fe, $Fe_3C + \gamma$ -Fe + Fe_3N , $Fe_3C + Fe_3N$ (рис. 2). В исследованных образцах аустенит и нитрид железа образуют ксеноморфные зерна, размером до 150 мкм. Когенит образует идиоморные кристаллы или субидиоморфные зерна размером до 250 мкм. Исследование состава полученных фаз планируется провести в ближайшее время.

В образцах, полученных при 1350 °C, выделено 4 типа фазовых ассоциаций: Fe_3C + закаленный расплав, γ -Fe + закаленный расплав, γ -Fe, и только закаленный расплав (рис. 16). Закаленные расплавы Fe-Fe₃C-Fe₆CN системы образуют дендритовую текстуру с листовидными включениями в интерстициях, которую принято называть перлитовой. Размеры дендритных кристаллов варьируют от 1-10 мкм, в полностью расплавленных образцах, до 200-600 мкм, в случае их частичного плавления. Наличие вюстита (FeO) и примеси кислорода в других фазах свидетельствует о том, что в ходе экспериментов происходило незначительное окисление образцов, а фугитивность кислорода в системе была близка к значениям буфера IW. Согласно данным элементного анализа концентрация азота в Fe₃C составляла от 0.3 да 0.5 мас.% и от 0.4 до 0.7 мас.% в соответствии с EPMA. Содержание углерода в Fe₃C оказалось несколько ниже (EPMA) и выше (элементный анализ), чем в исходном когените, содержавшем 6,7 мас.%. В аустените согласно данным EPMA содержалось от 0,9 до 1,0 мас. % углерода и от 0,7 до 1,2 мас. % азота. Содержание углерода и азота в закаленном расплаве по данным EPMA варьировалось от 2,0 до 4,8 мас.% С и от 0,3 до 3,0 мас.% N (табл. 1).

Химический состав фаз по данным микрозондового анализа (мас.%)

Таблица 1

жими теский состав фаз по данным микрозондового анализа (мас. 70)							
Образец	Фаза	n	Fe	N	C	O	Σ
1819_2_3	Закаленный расплав	5	92,2 (3)	3 (1)	3,8 (9)	0,3 (1)	99,3
1822_2_1	Закаленный расплав	7	98 (1)	-	4 (1)	0,5 (1)	102,5
1822_2_2	Закаленный расплав	6	96,9 (6)	1,0 (6)	3,5 (7)	0,5 (1)	101,9
1822_2_3	Аустенит (γ-Fe)	6	98,2 (1)	1,2 (4)	0,9 (5)	0,5 (2)	101,0

1822_2_3	Закаленный расплав	6	96,4 (4)	1,9 (1)	2(1)	0,4 (1)	100,7
1823_2_1	Когенит (Fe ₃ C)	7	93,0 (1)	0,7 (2)	6,3 (1)	0,2 (4)	100,2
1823_2_1	Закаленный расплав	5	93,7 (3)	2,3 (9)	4,0 (8)	0,31 (5)	100,3
1823_2_4	Аустенит (ү-Fе)	5	97,7 (6)	0,7 (2)	0,9 (4)	0,4 (1)	100,1
1823_2_6	Аустенит (ү-Fе)	6	98,3 (9)	0,7 (2)	1,0 (7)	0,4 (1)	100,4
1823_2_6	Закаленный расплав	7	96,3 (5)	0,5 (1)	3,3 (7)	-	100,1
1887_2_1	Когенит (Fe ₃ C)	5	93,0 (7)	0,4 (2)	6,6 (1)	0,3 (1)	100,3
1887_2_1	Закаленный расплав	6	94,9 (6)	0,3(1)	4,8 (6)	0,4 (1)	100,4
1887_2_3	Закаленный расплав	6	95 (1)	1,7 (8)	4 (1)	0,3 (1)	101,0

n - Количество анализов; числа в скобках - стандартное отклонение для последней значащей цифры

Проведенный анализ текстур и фазовых отношений показал, что при 1350° С область стабильности богатого углеродом и азотом расплава находится в центре фазового треугольника с вершинами Fe-Fe₃C-Fe₃N. Однофазное поле расплава касается стороны Fe-Fe₃C треугольника в точке соответствующей эвтектики. Поле стабильности высокотемпературного железа, которое по данным XRD является аустенитом (γ -Fe), относительно не велико (рис. 3).

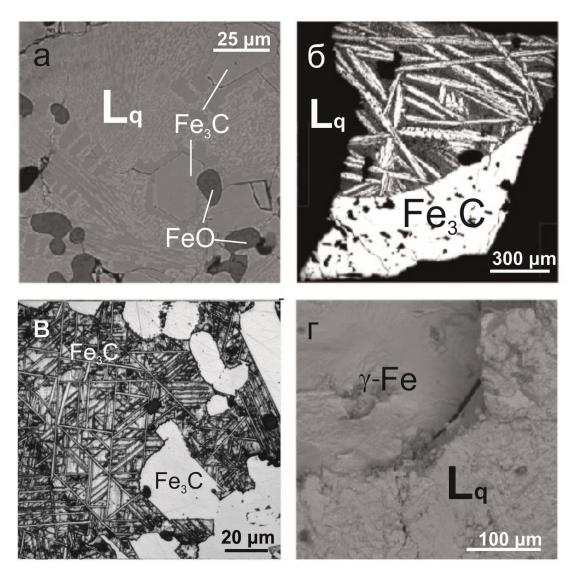


Рис. 1. Микрофотографии полученных образцов: а - идиоморфные кристаллы когенита (Fe₃C) в закаленном расплаве (SEM), б - поликристаллический агрегат когенита (Fe₃C) и закаленный расплав (травление, оптический микроскоп); в – субидиоморфные зерна когенита в агрегате зерен нитрида железа (травление, оптический микроскоп); г - аустенит (γ-Fe) в закаленном расплаве, (скол, SEM)

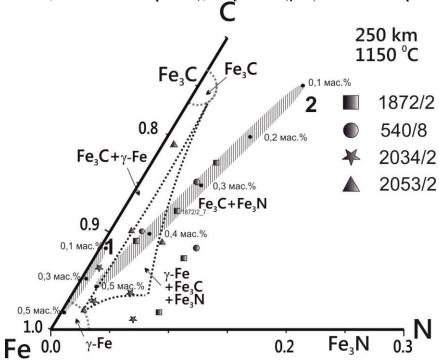


Рис. 2. Оценочные границы полей стабильности фаз системы Fe-Fe₃C-Fe₆CN при 1150 °C, а также составы исходных образцов. Заштрихованные области демонстрируют фазовый состав, который может иметь самородное железо при растворении всего углерода и азота, содержащихся: 1- в обедненной углеродом и азотом мантии (\sim 20 ppm углерода и \sim 1 ppm азота); 2- в обогащенной углеродом и азотом мантии (\sim 250 ppm углерода и \sim 100 ppm азота). Значения от 0,1 до 0,5 вес.% показывают концентрацию металла в мантийных породах

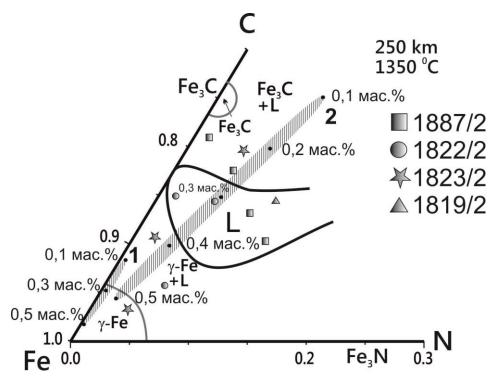


Рис. 3. Изотермическое сечение системы Fe-Fe₃C-Fe₆CN при 1350°C с исходными составами образцов. Заштрихованные области демонстрируют фазовый состав, который может иметь самородное железо при растворении всего углерода и азота содержащихся в обедненной (1) и обогащенной (2) мантии

Как уже было отмечено ранее углерод и азот при мантийных Р-Т параметрах являются сидерофильными элементами [8, 18, 25, 26, 13, 27, 17]. Поэтому богатый железом самородный металл, как концентратор сидерофильных элементов, в значительной мере определяет глубинные циклы углерода и азота в восстановленной мантии. На рисунке 2 и 3 продемонстрированно, как изменяются фазовые ассоциации в системе Fe-Fe₃C-Fe₆CN при 7,8 ГПа, 1150-1350°С и характерных для мантии количественных отношениях железа, углерода и азота. Заштрихованные сигарообразные области соответствуют по концентрации углерода и азота обедненной (20 ppm углерода и 1 ppm азота) и обогащенной (250 ppm углерода и 100 ррт азота) летучими мантии [25, 28]. При температуре близкой к мантийной адиабате Тр=1300°С [20] растворение всего углерода и азота, содержащихся в обедненной мантии в 0,1 вес. % металла (~250 км.) должно привести к формированию аустенита и расплава, а при растворении в 0,5 вес. % металла (~600 км.) к формированию только аустенита. Растворение углерода и азота, содержащихся в обогащенной летучими мантии приведет к образованию трех ассоциаций. При содержании металла 0,5 мас. %, растворение углерода и азота приведет к образованию аустенита. При концентрации металла ниже 0,37 мас.%, образуется углерод- и азот- содержащий расплав, а при 0,1 мас. % богатый углеродом и азотом расплав и когенит. Области устойчивости аустенита и когенита в изученной системе относительно невелики. Следовательно, ниже границы осаждения металла основной фазой, в которой могут концентрироваться углерод и азот в восстановленной мантии при адиабатической температуре является – металлический расплав. При этом в обедненной мантии дополнительным концентратором может являться аустенит, а в обогащенной - когенит. Максимальное содержание углерода и азота в аустените, находящимся в равновесии с расплавом составляет 1 мас.%. Концентрация азота в когените, находящимся в равновесии с обогащенным азотом расплавом, не превышает 0,5 мас.%. В изученной системе при 7.8 ГПа и 1350 °C стабилен расплав, который может содержать до 4.8 и 2.0 мас. % углерода и азота соответственно. Предварительные данные полученные при 1150°C свидетельствуют о том, что в субсолидусе системы стабильны аустенит, когенит и нитрид железа. Причем в этих условиях при концентрации углерода и азота характерных для обогащенной летучими мантии стабильным концентратором азота становится нитрид железа.

В целом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при адиабатической температуре Tp=1300°C основным концентратором углерода и азота в мантии на глубине ≥250 км может быть металлический расплав, при этом в обедненной летучими мантии дополнительным концентратором может являться аустенит, а для обогащенной – когенит. При более низких температурах в изученной системе поле устойчивости нитрида железа значительно увеличивается, и он может быть стабилен в металле совместно с аустенитом и когенитом уже при содержании летучих, характерных для обогащенной мантии.

Библиографический список

- 1. Соболев Н. В. Самородное железо в алмазах Якутии и его парагенезис / Н. В. Соболев, Э. С. Ефимова, Л. Н. Поспелова // Геология и геофизика. 1981. Вып. 12. С. 25–29.
- 2. Woodland A. B. Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa / A. B. Woodland, M. Koch // Earth Planet. Sci. Lett. 2003. V. 214. P. 295–310.
- 3. McCammon C. A redox profile of the Slave mantle and oxygen fugacity control in the cratonic mantle / C. McCammon, M. G. Kopylova // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2004. V. 148. I. 1. P. 55–68.
- 4. Goncharov A. G. Thermal state, oxygen fugacity and C-O-H fluid speciation in cratonic lithospheric mantle: new data on peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, Siberia / A. G. Goncharov, D. A. Ionov, L. S. Doucet, L. N. Pokhilenko // Earth Planet. Sci. Lett. 2012. V. 357. P. 99–110.
- 5. Yaxley G. M. An oxygen fugacity profile through the Siberian Craton Fe K-edge XANES determinations of Fe3+/RFe in garnets in peridotite xenoliths from the Udachnaya East kimberlite / G. M. Yaxley, A. J. Berry, V. S. Kamenetsky, A. B. Woodland, A. V. Golovin // Lithos. -2012.-V.140.-P.142-151.
- 6. Frost D. J. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle / D. J. Frost, C. Liebske, F. Langenhorst, C. A. McCammon, R. G. Trønnes, D. C. Rubie // Nature. 2004. V. 428. P. 409–412.

- 7. Rohrbach A. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling / A. Rohrbach, M. W. Schmidt // Nature. 2011. V. 472. P. 209–212.
- 8. Frost D. J. The redox state of Earth's mantle / D. J. Frost, C. A. McCammon // Annu. Rev. Earth Planet. 2008. Sci. 36. P. 389–420.
 - 9. Bulanova G. P. The formation of diamond / G. P. Bulanova // J. Geochem. Explor. 1995. 53. P. 1–23.
- 10. Stachel T. Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania / T. Stachel, J. W. Harris, G. P. Brey // Contrib. Mineral. Petrol. 1998. V. 132. P. 34–47.
- 11. Davies R. Diamonds from the deep: pipe DO-27, Slave Craton, Canada / R. Davies, W. Griffin, N. Pearson, A. Andrew, B. Doyle, S. Y. O'Reilly // In: Proc. 7th Int. Kimberlite Conf., Red Roof Design. Cape Town, 1999. P. 148–155.
- 12. Jacob D. E. Cohenite, native iron and troilite inclusions in garnets from polycrystalline diamond aggregates / D. E. Jacob, A. Kronz, K. S. Viljoen // Contrib. Mineral. Petrol. 2004. V. 146. P. 566–576.
- 13. Hayman P. C., , Kaminsky, 2005. Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil) / P. C. Hayman, M. G. Kopylova, F. V. // Contrib. Mineral. Petrol. V. 149. 430–445.
- 14. Kaminsky F. V. Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil / F. V. Kaminsky, R. Wirth // Can. Mineral. 2011. V. 49. P. 555–572.
- 15. Smith E. M. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle / E. M. Smith, S. B. Shirey, F. Nestola, E. S. Bullock, J. Wang, S. H. Richardson, W. Wang // Science. 2016. V. 354. P. 1403–1405.
- 16. Kadik A. Solution behaviour of reduced N-H–O volatiles in FeO–Na2O–SiO2–Al2O3 melt equilibrated with molten Fe alloy at high pressure and temperature / A. Kadik, Y. A. Litvin, V. V. Koltashev, E. B. Kryukova, V. G. Plotnichenko, T. I. Tsekhonya, N. N. Kononkova // Phys. Earth Planet. Inter. 2013. V. 214. P. 14–24.
- 17. Smith E.M. Implications of metallic iron for diamonds and nitrogen in the sub-lithospheric mantle / E. M. Smith, M. G. Kopylova // Can. J. Earth Sci. 2014. V. 51. P. 510–516.
- 18. Lord O.T. Melting in the Fe-C system to 70 GPa / O. T. Lord, M. J. Walter, R. Dasgupta, D. Walker, S. M. Clark // Earth Planet. Sci. Lett. -2009. -284. -P. 157-167.
- 19. Sokol A. G. Phase relations in the Fe-Fe₃C-Fe₃N system at 7.8 GPa and 1350 °C: Implications for carbon and nitrogen hosts in Fe⁰-saturated upper mantle / A. G. Sokol, A. N. Kruk, Y. V. Seryotkin, A. A. Korablin, Y. N. Palyanov // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2017. V. 265. P. 43–53.
- 20. Hasterok D. Heat production and geotherms for the continental lithosphere / D. Hasterok, D. S. Chapman // Earth Planet. Sci. Lett. -2011. V. 307. P. 59-70.
- 21. Pearson D. G. Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds / D. G. Pearson, D. Canil, S. B. Shirey // Treatise on Geochemistry (Second Edition). -2014. -3(5). -P. 169-253.
- 22. Wells A. Metallographic analysis of compound layers on ferritic nitrocarburized plain low carbon steel / A. Wells // J. Mater. Sci. -1985. V. 20. P. 2439–2445.
- 23. Fadeeva V. P. Elemental Analysis of Organic Compounds with the Use of Automated CHNS Analyzers / V. P. Fadeeva, V. D. Tikhova, O. N. Nikulicheva // Journal of Analytical Chemistry. 2008. Vol. 63. No. 11. P. 1094–1106.
 - 24. http://www.icdd.com/support/references/documents/applications/ElectrDiffFlyer.pdf
- 25. Dasgupta R. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior / R. Dasgupta, M. M. Hirschmann // Earth Planet. Sci. Lett. -2010. V. 298. P. 1-13.
- 26. Bouhifd M. A. Nitrogen solubility in a molten assemblage of an (Fe, Ni) alloy and a CI chondritic silicate up to 18 GPa / M. A. Bouhifd, M. Roskosz, A. P. Jephcoat, B. O. Mysen // Geochim. Cosmochim. Acta. -2010.-74.-P. 109.
- 27. Roskosz M. Nitrogen solubility in molten metal and silicate at high pressure and temperature / M. Roskosz, M. A. Bouhifd, A. P. Jephcoat, B. Marty, B. O. Mysen // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. 121. P. 15–28.
- 28. Marty B. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth / B. Marty // Earth Planet. Sci. Lett. -2012.-V.313-314.-P.56-66.



УДК 550.47:504.054

А. Е. Мальцев^*, Г. А. Леонова^2, М. В. Рубанов^3, Ю. И. Прейс^4, В. А. Бобров^5

ЭКОГЕОХИМИЯ ГОЛОЦЕНОВЫХ РАЗРЕЗОВ ВЕРХОВЫХ БОЛОТ БАРАБИНСКОЙ ЛЕСОСТЕПИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ (НОВОСИБИРСКАЯ ОБЛАСТЬ)*

 $^{^*}$ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-45-540063 р $\,$ а.

Аннотация. Получены первые данные по геохимии органического вещества (ОВ) и зольной части торфов верховых болот Барабинской лесостепи, на примере Убинского и Шерстобитовского рямов. Установлено увеличение содержания N и S вниз по разрезам, что может быть обусловлено, как изменением вещественного состава ОВ, так и аутигенным минералообразованием, в частности образованием сульфидов Fe, Cu, Zn. Установлены повышенные концентрации Hg, Pb, Cd, Sb, Cu, Zn в верхних интервалах торфа, что связано с антропогенной нагрузкой в XX и XXI веках на экосистемы верховых болот. Полученные данные по различным геохимическим критериям (коэффициенты концентрации и суммарный показатель загрязнения) показывают, что экосистема Убинского ряма подвержена техногенному загрязнению Pb, V, Sb, Co и др., которое является следствием пожаров и антропогенного воздействия. Болотные воды рямов характеризуются повышенными концентрациями Al, Fe, Cu, Zn, что обусловлено кислым составом вод, а для Cu, Zn также и антропогенным влиянием на экосистему.

Ключевые слова: верховое болото (рям), биогеохимия, водно-минеральное питание, экологическое состояние, трансформация OB, диагенез, химический состав атмосферных выпадений.

Об авторах:

- ^1 М.н.с., ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, maltsev@igm.nsc.ru.
- ^2 Д.г.-м.н., в.н.с., ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, leonova@igm.nsc.ru.
- ^3 М.н.с., ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, rubanov@igm.nsc.ru.
- ^4 К.б.н., в.н.с., ИМКЭС СО РАН, г. Томск, preisyui@imces.ru.
- ^5 К.г.-м.н., в.н.с., ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, bobr@igm.nsc.ru.

A. E. Maltsev, G. A. Leonova, M. V. Rubanov, Y. I. Preis, V. A. Bobrov

ECOGEOCHEMISTRY OF HOLOCENE SECTIONS OF THE RAISED BOGS OF THE BARABINSK FOREST-STEPPE OF WESTERN SIBERIA (NOVOSIBIRSK REGION)

Abstract. The first data on the geochemistry of organic matter and the ash part of the peat of the raised bogs of the Barabinsk forest-steppe.

Keywords: raised bogs, biogeochemistry, ecology, organic matter, diagenesis.

Введение

Верховые торфяные болота являются удобным объектом изучения, поскольку отражают в своем собственном развитии изменения условий окружающей среды: например, элементный химический состав торфа отражает генезис и развитие болотной экосистемы, а также загрязнение атмосферы. В настоящее время отмечается катастрофическое состояние уникальных верховых сосново-кустарничково-сфагновых болот лесостепной зоны (рямов) Барабинской лесостепи. Эти рямовые комплексы сформировались в конце суббореального периода в условиях похолодания и повышения влажности климата. В условиях глобального потепления и резкого возрастания количества экстремальных климатических событий возникла реальная угроза потери этих уникальных реликтовых комплексов болотных экосистем из-за изменения их растительного покрова и трансформации торфяной залежи, а также в связи с жестким антропогенным воздействием, таким, как пожары [1]. Широкомасштабная мелиорация рямов Барабы в первой половине XX века привела к значительному нарушению их естественного состояния. Обсыхание рямов и частые пожары обусловили снижение их биоразнообразия и биопродуктивности, уменьшение запасов торфа из-за его вторичного разложения и выгорания, загрязнение атмосферы, в том числе тяжелыми металлами, а понижение уровня грунтовых вод на прилегающих суходольных территориях — их засоление и усугубило вредное воздействие периодических засух на естественные луговые и сельскохозяйственные фитоценозы. Целью работы является проведение комплексного геоэкологического мониторинга верховых болот Барабинской лесостепи.

1. Объекты исследования, материалы и методы

В сентябре 2017 г. опробованы два верховых болота Барабинской лесостепи: Убинский горелый рям, расположенный в Убинском районе Новосибирской области и Шерстобитовский рям — в Чулымском районе. На ключевых участках этих болот выполнено геоботаническое обследование с описанием растительного покрова, микрорельефа, уровня болотных вод, бурение торфяных залежей до подстилающих грунтов, с отбором монолитов поверхностных слоев торфа, а ниже — пробоотборочным буром БТГ-1 в 5-ти параллельных скважинах. Таким образом, получены ненарушенные голоценовые керны бурения длиной от 3 до 4 м. Выполнено радиоуглеродное датирование торфа, исследованы ботанический состав микроскопическим методом, степень разложения торфа (R, %), зольность (A, %), плотность $(P, \Gamma/дм^3)$, влажность, определены значения pH и Eh. Использованы методы органического элементного анализа на CHNS-анализаторе для определения основных биогенных элементов торфа — C, H, N, S; методы ионной хроматография (ХПИ-1), капилярного электрофореза и титрования для определения основного ионного состава болотных вод; атомноабсорбционная спектроскопия с пламенной и электротермической атомизацией (ААС), атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), массспектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) для определения микроэлементного состава торфа и болотных вод.

2. Распределение органического вещества и основных биогенных элементов

Распределение органического вещества (OB) и C, H, N, S по разрезам верховых болот является важным геохимическим показателем и зависит, прежде всего, от состава продуцентов OB, деструкции OB в диагенезе, от количественного привноса терригенного материала. Получены первые данные по распределению органического углерода (C_{opr}), органического вещества (OB) и основных биогенных элементов (H, N и S) по непрерывным голоценовым разрезам болотных отложений (рис. 1).

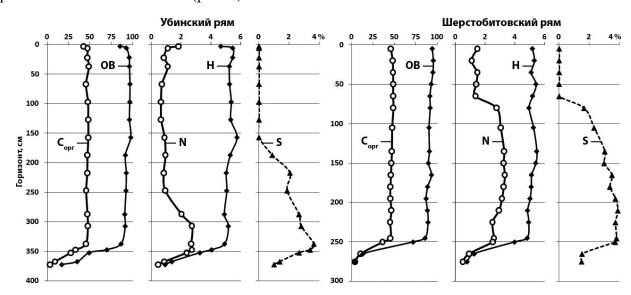


Рис. 1. Распределение по разрезу болотных отложений органического вещества (ОВ), С, H, N, S (%)

Исследованные рямы характеризуются выдержанными значениями $C_{\text{орг}}$ по всей глубине разрезов, и только в нижних интервалах, там, где торфяное вещество переходит в органо-минеральные отложения (зольность > 50%) значения $C_{\text{орг}}$ резко падают. Установлено уве-

личение концентраций N вниз по разрезам торфа, что обусловлено различием вещественного состава OB (смена растительного покрова, деятельность микроорганизмов, преобразование OB в процессе раннего диагенеза и т.д.) в нижних интервалах разрезов. Распределение H в материале торфяников также, как и C_{opr} , довольно выдержанно. Установлено резкое увеличение концентраций S вниз по разрезам торфа, что может свидетельствовать как об аутигенном минералообразовании сульфидов различных металлов (пирита, сульфидов Cu и Cu), так и об изменении элементного состава самого Cu0. Особенно хорошо это прослеживается в разрезе Шерстобитовского торфяника, где увеличение значений Cu1 по разрезу совпадает с увеличением значений Cu1.

3. Геохимические особенности зольной части торфов

Установлены особенности вертикального распределения химических элементов по разрезам, возраст (средний голоцен: 4,5–5,5 тыс. лет) и стратиграфия торфов (рис. 2). Верхние интервалы торфа Убинского и Шерстобитовского рямов характеризуются повышенными концентрациями Hg, Pb, Cd и Sb, образующих летучие соединения, что связано с антропогенной нагрузкой в XX и XXI веках. Установлены повышенные значения Cu и Zn в верхних интервалах торфа Убинского ряма, что также может быть связано с антропогенной нагрузкой на экосистему. Разрезы торфов исследованных рямов характеризуются увеличением содержания Ca и Sr в средних и нижних интервалах кернов, что, по-видимому, является следствием изменения климатических условий на разных стадиях голоцена, а также изменения водного режима и обводненности верховых болот на разных этапах их развития. Установлены пиковые (локальные) увеличения концентраций Ag и Au в торфе на участках в 10–20 см по всему разрезу торфяников. Возможно, это является свидетельством особенности мхов концентрировать при жизни в клеточных стенках наночастицы благородных металлов, например серебра.

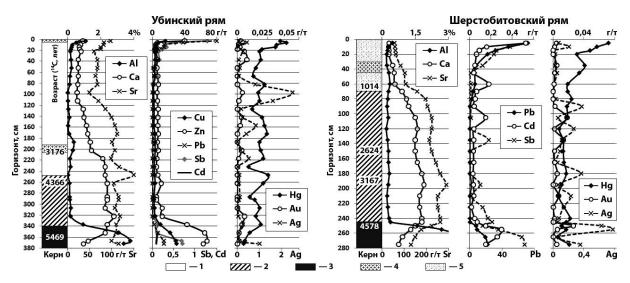


Рис. 2. Стратиграфия, возраст и распределение химических элементов по разрезам торфов. 1. Sphagnum fuscum; 2. S. teres и разнотравье; 3. OMO; 4. Древесные остатки; 5. S. magellanicum

Полученные данные по содержанию химических элементов по вертикальным разрезам позволили выявить особенности обогащения элементами торфов и сравнить их с органоминеральными отложениями и продуцентами ОВ. Степень накопления элемента в осадках можно выразить отношением концентрации изучаемого элемента к концентрации некоторого опорного элемента, в нашем случае Al. Такое отношение называется коэффициентом обогащения (Enrichment Factor — EF), и оно показывает степень обогащения торфа тем или иным химическим элементом относительно кларков осадочной породы — например, глинистого сланца [2]. Коэффициент обогащения позволяет количественно оценить степень вклада

автохтонной компоненты осадка по отношению к аллохтонной, а также хорошо подходит для выявления геохимических особенностей при сравнении разных типов торфов.

Коэффициент EF для торфов исследуемых рямов Новосибирской области рассчитывали по формуле [3]:

$$EF = (x_i/x_{Al})_{oбразец} / (x_i/x_{Al})_{zлин. cланец},$$

где, $x_{i\ oбразец}$ — содержание i-го химического элемента в объекте исследования; x_{Al} — содержание Al в объекте исследования; $x_{i\ \textit{глин. сланец}}$ — содержание химического элемента в глинистом сланце; $x_{Al\ \textit{глин. сланец}}$ — содержание Al в глинистом сланце.

Верхние горизонты торфа и продуценты OB (мох *Politrichum strictum*) характеризуются сильным обогащением Hg, Pb, Cd, частично Zn, Cu (рис. 3). Отмечено обогащение всех интервалов торфа (особенно нижних) Ca и Sr, в отличие от продуцентов OB и органоминеральных отложений. Установлено обогащение материала торфа Ag и Au.

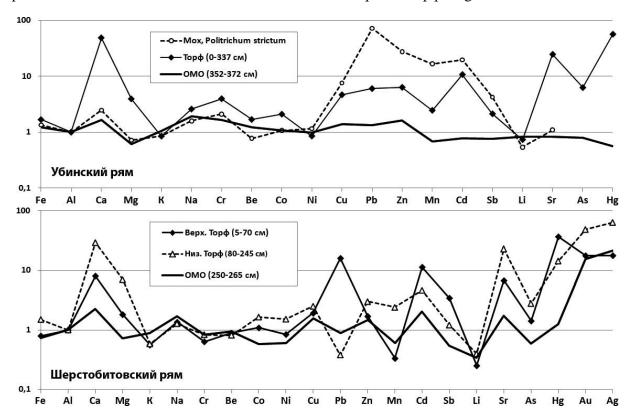


Рис. 3. Коэффициенты обогащения (EF) продуцентов OB и разных типов торфов химическими элементами относительно кларков глинистых сланцев с предварительным нормированием на Al. OMO — органо-минеральные отложения (зольность > 50%)

4. Геохимия окружающей среды (экологический мониторинг)

Одним из принципиальных моментов при мониторинге загрязнения природной среды является выбор и обоснование критериев, с помощью которых оценивается степень изменения ее состояния. Традиционно об экологическом состоянии экосистем судят на основе сопоставления показателей общего валового содержания тяжелых металлов с величинами ПДК (предельно-допустимые концентрации). Однако для болотных экосистем и биологических объектов не существует разработанных ПДК. Поэтому определение степени загрязненности подобных объектов проводится путем сравнения их элементного состава с таковыми на незагрязненных (фоновых) территориях. В данной работе использованы следующие геохимические критерии [4, 5]: коэффициент концентрации, формула геохимической ассоциации и суммарный показатель загрязнения.

Koэффициент концентрации химического элемента (K_c), показывающий уровень (интенсивность) концентрирования элемента в данном компоненте в зоне загрязнения относительно его фонового содержания. Коэффициент рассчитывали по формуле:

$$K_c = (C_i)/(C_{\phi}),$$

где C_i — концентрация i-го химического элемента в зоне загрязнения, C_{ϕ} — фоновое содержание этого элемента.

В качестве объекта изменения экологического состоянии болотной экосистемы был выбран Убинский рям. В исследовании сравнивалась антропогенно нарушенная пожарами часть ряма (обозначен как Убинский горелый) и компоненты биогеоценоза с болотной экосистемой этого же ряма в естественном состоянии (фоновый участок без пожаров, далее фон). Объектами сравнения по геохимическим критериям на горелом и фоновом участке были выбраны сквозные биообъекты (в пяти повторностях): мох *Politrichum strictum* с субстратом, лист березы и брусничник, а также подстилка и почва. Полученные данные по коэффициентам концентрации 20 химических элементов представлены в табл. 1.

Коэффициент концентрации 20 химических элементов в объектах Убинского ряма

Таблица 1

TT										
Объекты	Fe	Al	Mg	K	Na	Mn	Ba	Sr	Zn	Co
Mox	4,5	5,7	1,2	0,9	4,3	1,0	2,1	2,3	4,5	3,2
Брусничник	1,6	1,2	1,2	1,3	0,9	1,3	1,2	1,4	1,6	1,0
Лист березы	0,6	0,4	1,0	1,5	0,9	1,1	0,7	0,9	0,6	3,7
Подстилка	3,6	1,7	1,3	1,9	1,7	1,8	2,6	2,1	3,6	4,5
Почва	0,9	1,0	0,8	2,3	1,0	0,6	1,1	1,0	0,9	0,9
	Hg	Ni	Cu	Pb	Cr	V	Li	Cd	Sb	Be
Mox	3,4	3,8	2,5	24,0	3,7	4,5	4,0	1,3	3,1	5,7
Брусничник	0,5	0,8	1,2	1,3	1,0	1,0	1,6	1,9	0,2	1,0
Лист березы	1,0	1,1	1,2	1,0	1,0	1,0	0,7	0,8	0,1	1,0
Подстилка	1,8	3,7	2,3	3,2	2,9	176,7	3,0	2,1	4,7	1,8
Почва	1,6	1,3	1,0	4,2	0,9	0,9	1,0	0,8	1,0	0,9

Формула геохимической ассоциации, характеризующая качественный элементный состав и структуру геохимической аномалии (состав техногенного загрязнения) и представляющая собой упорядоченную по значениям K_c совокупность химических элементов. Формула изображается следующим образом: Cd_{110} — As_{51} — Zn_{23} — Pb_{11} —(Cu, Co, Sb)₅— $V_{1,5}$, где цифровые индексы около символов химических элементов представляют их K_c . Для Убинского ряма геохимическая ассоциация различных сквозных объектов характеризовалась следующим составом. 1. Mox *Politrichum strictum*: Pb_{24} —(Al, Be)₆—(Fe, V)₅—(Na, Li, Ni, Cr)₄—(Co, Sb, Cu, Hg)₃—(Sr, Ba)₂—(Zn, Cd, Ca, Mg, Mn, K)₁; 2. Подстилка: V_{177} —(Sb, Co)₅—(Ni, Fe)₄—(Pb Li Cr Ba)₃— $Cu_{2,5}$ —(Cd, Sr, Zn, K, Mn, Be, Al, Na, Hg)₂— Mg_{1} ; Почва: Pb_{4} —(K, Hg)₂—(Ni, Ba, Al, Cu, Sb, Na, Li, Sr, Fe, Cr, V, Be, Zn, Co, Cd, Mg, Mn)₁. Для брусничника и листа березы показатель геохимической ассоциации не превысил 1. Можно заключить, что основным источником техногенного воздействия и антропогенного загрязнения для Убинского ряма являются Pb, V, Sb, Co, частично Hg. Это является следствием, как пожаров, так и антропогенного воздействия на верховое болото. При этом мох (основной продуцент OB торфа) активнее всего концентрирует в своем составе тяжелые металлы и элементы-экотоксиканты.

Суммарный показатель загрязнения (Z_c), представляющий собой сумму коэффициентов концентрации K_c элементов (за вычетом фона), и отражающий аддитивное превышение фонового уровня группой элементов:

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

где, K_c — коэффициент концентрации i-го химического элемента, n — число, равное количеству элементов, входящих в ассоциацию.

Полученные значения Z_c ранжировали согласно классификации [5], что позволило относить экосистемы опробованных болот к определенной категории загрязненности по ориентировочной шкале оценки уровня техногенного загрязнения и степени санитарнотоксикологической опасности. Для Убинского ряма установлен следующий суммарный по-

казатель загрязнения (табл. 2). Мох *Politrichum strictum* имеет высокий уровень техногенного загрязнения (Z_c — 61) и «опасную» степень санитарно-токсикологической опасности. Подстилка Убинского ряма имеет средний уровень техногенного загрязнения (Z_c — 30) и «среднюю» степень санитарно-токсикологической опасности. Почва, брусничник и лист березы имеют слабый уровень техногенного загрязнения (Z_c — от 5 до 1) и «допустимую» степень санитарно-токсикологической опасности. Исходя из этого, можно заключить, что мох и подстилка имеют максимальный уровень техногенного загрязнения, они активно концентрируют в своем составе «летучие» элементы и тяжелые металлы, а также являются хорошими индикаторами антропогенного воздействия на болотные экосистемы.

Таблица 2 Шкала оценки загрязнения экосистемы по интенсивности накопления химических элементов в

азличных сквозных ооъектах уоинского ряма									
Объект	Коэффициент загрязнения Zc	Уровень техногенного загрязнения	Степень санитарнотоксикологической опасности						
Mox	64	Высокий	Опасная						
Подстилка	31	Средний	Умеренная						
Почва	5	Слабый	Допустимая						
Брусничник	4	Слабый	Допустимая						
Лист березы	1	Слабый	Допустимая						

5. Химический состав болотных вод

Болотные воды Убинского ряма по преобладающим ионам [6] относятся к гидрокарбонатному классу группе кальция (рис. 4), по окислительно-восстановительным условиям — к типу окисленных кислородных (Eh = +0.320 B, растворенный O_2 — 6.8 мг/л), по щелочно-кислотным условиям — к классу кислых (pH = 4.6), по величине общей минерализации (92,3 мг/л) — к семейству ультрапресных вод [7].



Рис. 4. Долевое распределение основных ионов (экв.-%) в дождевой воде и болотных водах исследованных рямов. «—» — расчетная погрешность (нехватка катионов или анионов)

Болотные воды Шерстобитовского ряма по преобладающим ионам [6] относятся к гидрокарбонатному классу группе кальция, по окислительно-восстановительным условиям — к типу окисленных кислородных (Eh = +0,260 B, растворенный O_2 — 4,7 мг/л), по щелочно-кислотным условиям — к классу кислых (pH = 3,9), по величине общей минерализации (84,2 мг/л) — к семейству ультрапресных вод [7]. Кислые значения pH обусловлены разложением органических веществ, приводящим к поступлению в воду CO_2 , фульвокислот и других органических кислот. В этих водах легко мигрируют металлы (например, Fe — до 1,4 мг/л) в форме бикарбонатов и комплексных соединений с органическими кислотами. Исследованным рямам присущи следующие элементно-геохимические особенности (табл. 3). Болотные воды характеризуются повышенными концентрациями Al, Fe, Cu, Zn, что обусловлено кислым составом вод, а для Cu, Zn еще и антропогенным воздействием на экосистему рямов, что подтверждают очень высокие концентрации As (0,1 мг/л) в болотных водах Убинского ряма.

Таблица 3

Элементный состав (мг/л) дождевой воды и болотных вод: 1. дождевая вода (Убинский рям), 2. болотная вода Убинского ряма, 3. болотная вода Шерстобитовского ряма

Объект	Mn	Fe	Ba	Sr	Cu	Zn	Al	Pb	Ag	As	Cr	Ni
1	0,007	0,074	0,008	0,010	0,006	0,151	0,051	0,018	0,001	0,001	0,002	0,004
2	0,031	1,406	0,903	0,264	0,021	0,240	2,261	0,027	0,002	0,113	0,007	0,030
3	0,070	0,914	0,036	0,099	0,100	0,110	0,673	0,020	0,001	0,001	0,003	0,016

Коэффициенты концентрации химических элементов (в качестве фона взята дождевая вода) и формулы геохимической ассоциации в болотных водах исследованных рямов имеют следующие особенности — Убинский рям: As_{112} — $Cu_{3,7}$ — $Cr_{2,9}$ — $Zn_{1,6}$ — $Pb_{1,5}$; Шерстобитовский рям: $Cu_{17,7}$ — $Cr_{1,4}$ — $Pb_{1,1}$ — As_{1} — $Zn_{0,7}$. Установлен следующий суммарный показатель загрязнения для болотных вод: Убинский рям имеет очень высокий уровень техногенного загрязнения (Z_c — 118) и «очень опасную» степень санитарно-токсикологической опасности (в основном за счет высоких концентраций As). Болотные воды Шерстобитовского ряма имеют средний уровень техногенного загрязнения (Z_c — 18) и «среднюю» степень санитарно-токсикологической опасности.

Библиографический список

- 1. Наумов А. В. Верховые болота лесостепной зоны, их состояние и мониторинг / А. В. Наумов, Н. П. Косых, Е. К. Паршина, С. Ю. Артымук // Сибирский экологический журнал. 2009. № 2. С. 251–259.
- 2. Li Y. Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis / Y. Li // Geochim. et. Cosmochim. Acta. -1991.-V.55.-P.3223-3240.
- 3. Shotyk W. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition in an ombrotrophic bog profile, Jura Mountains, Switzerland / W. Shotyk, A. K. Cheburkin, P. G. Appleby // Earth and Planetary Scien. Letter. -1966. -V. 145. -P. 1-7.
- 4. Сает Ю. Е. Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Сает, Б. А. Ревич, Е. П. Янин. М. : Недра, 1990. 335 с.
- 5. Янин Е. П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы изучения) / Е. П. Янин. М. : ИМГРЭ, 2002. 52 с.
 - 6. Алекин О. А. Основы гидрохимии / О. А. Алекин. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 444 с.
 - 7. Перельман А. И. Геохимия природных вод / А. И. Перельман. М.: Наука, 1982. 154 с.



УДК 550.41:502/504

А. Д. Мерзлякова $^{^{1}}$, И. И. Подлипский $^{^{2}}$

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ИНТЕГРАЦИОННОЙ МИНЕРАЛЬНО-МАТРИЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ ОТСЕВА СМЕШАННЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ НА ПОЛИГОНЕ

Аннотация. В статье рассматривается технология переработки первичного отсева механической сортировки твердых бытовых отходов с помощью применения интеграционной минерально-матричной технологии (ИММ-технологии). Дано описание основ технологии и процесса формирования создаваемой искусственной минеральной матрицы. Описан метод заготовки грунта укрепленного техногенного и дальнейшего применения. Рассмотрены различные по составу рецептуры его приготовления и соотношения компонентов. Наибольшее внимание уделено анализу способности различных элементов к стабилизации внутри образцов техногенных грунтов, полученных по различным рецептурам. Приводится оценка стабилизации различных элементов с выводом оптимальной по составу рецептуры.

Ключевые слова: интеграционная минерально-матричная технология (ИММ-технология), грунт укрепленный техногенный (ГУТ), геоэкология, переработка бытовых отходов, первичный отсев мусоросортировки (ПОМ).

Об авторах:

A. D. Merzliakova, I. I. Podlipsky

THE INTEGRATED MINERAL-MATRIX TECHNOLOGY APPLIED FOR MIXED MUNICIPAL SOLID WASTE RECYCLING AT THE DISPOSAL

Abstract. This paper represents the study of the integration mineral-matrix technology applied for municipal solid waste recycling at the disposals, including in detail description of mineral matrix formation preparation, segregation and transformation of reinforced technogenic material. A few different approaches were investigated in terms of composition and stabilization ability of various elements inside technogenic samples which enable to conclude on a quantitative estimation of stabilization ability with a focus on optimum approach compound.

Keywords: waste pit, treatment; recycling, reclamation, integrated mineral-matrix technology, environmental-geochemical assessment, geoecology, municipal solid waste.

Введение

Проблема утилизации различных видов отходов на сегодняшний день очень актуальна. Существует несколько методов для её решения. Рассматривая химический способ обезвреживания одной из фракций механической сортировки твердых коммунальных отходов — первичного отсева, мы обращаемся к новой реагентной интеграционной минерально-матричной технологии, разработанной ООО «НТЦ «Технологии XXI века» и основывающейся на теории синтеза неорганических вяжущих веществ в дисперсных минеральных средах [1].

1. Основа метода переработки

Переработка осуществлялась путем введения в перерабатываемую массу твёрдого бытового отхода вяжущего неорганических вещества (цемента марки М-400 и глины голубой порошковой) и минеральной комплексообразующей добавки (МКД), представляющей собой микрочастицы алюмосиликатных минералов, модифицированных ионами щелочноземельных металлов. Вследствие взаимодействия экотоксикантов и алюмосиликатов образуется новая структура, центрами которой становятся ранее токсичные элементы [2, 3]. Так как соотношение вносимых компонентов может варьироваться, наша главная цель - подобрать оптимальную по составу рецептуру, которая бы позволила беспрепятственно закреплять токсичные элементы в новообразованной структуре.

Для получения готового образца переработанного материала, который в дальнейшем исследовали на органолептические свойства и поведение экотоксикантов, была выбрана опытная площадка, где производилось перемешивание первичного отсева мусоросортировки (ПОМ) с компонентами (цемент, глина, МКД). Далее была осуществлена укладка с формированием техногенного массива в подготовленную деревянную опалубку. После укладки в опалубку грунт уплотнялся путем вибротромбовки. Таким образом, образуется искусственный строительный материал — ГУТ (грунт укрепленный техногенный). После набора окончательной прочности (21 день), проводился отбор образцов из массива с использованием кольца, диаметром 0,05 м (Рис. 1).

^{^1} Санкт-Петербургский государственный университет, студент, Санкт-Петербург, anasta-sia.d.merzliakova@gmail.com.

^{^2} Санкт-Петербургский государственный университет, к.г.-м.н., доцент кафедры экологической геологии, Санкт-Петербург, i.podlipskiy@spbu.ru.

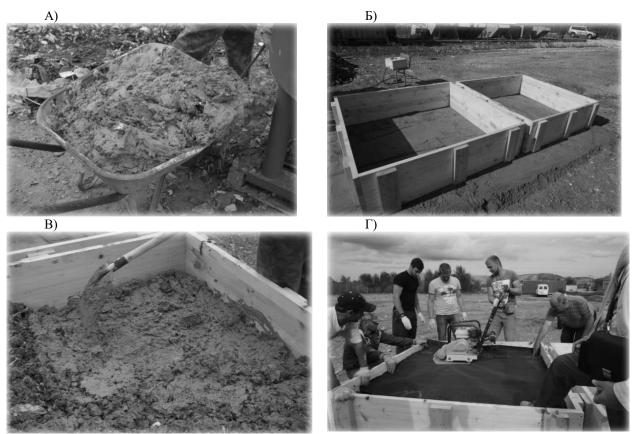


Рис. 1. Процесс формирования ГУТа, где A – внешний вид получаемой продукции ГУТ, B – подготовка деревянной опалубки, Γ – укладка ГУТа в опалубку, Д – уплотнение путем вибротрамбовки

2. Применение грунта укрепленного техногенного

ГУТ является строительным материалом аналогичным грунтобетону и, согласно проектным характеристикам, соответствовал ГОСТ 23558-94 и МУ 2.1.674-97 «Санитарногигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промышленных отходов» [4, 5]. Спектр его дальнейшего применения достаточно широк. Он может быть использован для устройства оснований нижних слоев покрытий автодорог и аэродромов, гидроизоляционных конструктивных слоев, а также механических геохимических барьеров, например, при строительстве и рекультивации полигонов промышленных или бытовых (коммунальных) отходов [6].

3. Анализ состава водных вытяжек готовых образцов ГУТ с добавлением ПОМ ТБО

Для оценки устойчивости поллютантов, были проанализированы вытяжки из образцов трех различных по соотношению компонентов рецептур (рис. 2). Измерение концентрации веществ в элюатах производилось атомно-адсорбционным методом с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Отбор проб жидкой фазы проводился согласно МУ 2.1.674-97, на 1,3,7,10 и 20 сутки, для качественного и количественного определения подвижных форм основных поллютантов бытовых отходов — тяжелых металлов (Мп, Fe, Cu, Zn, Hg, Cd, Ni, Pb, Sr), а также взвешенных веществ (SS, Suspendedsoils) и нефтепродуктов (PP, Petroliumproduct). Водные вытяжки приготавливались путем выдерживания образцов в дистиллированной воде при постоянной температуре 20° [3].



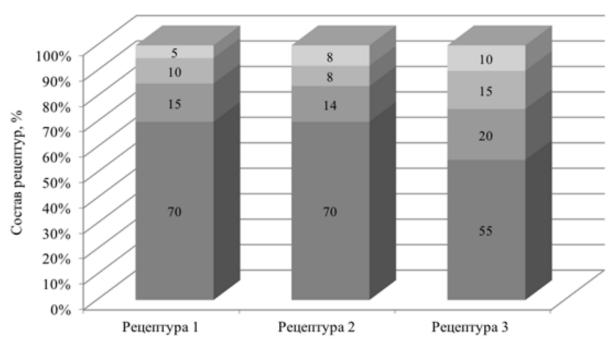
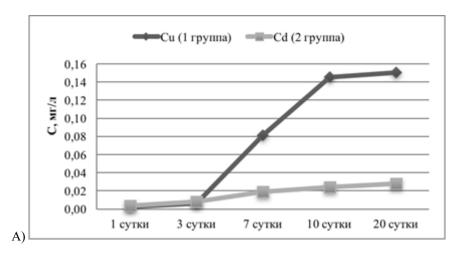


Рис. 2. Состав рецептур в процентном соотношении по компонентам

По результатам проведенного статистического анализа и визуального анализа линий регрессий изменения содержаний экотоксиканов выяснилось, что различные вещества имеют схожую динамику, что позволяет объединить их в единые группы (табл. 1, рис. 3) [7].

Таблица 1 Группировка различных экотоксикантов по сходной линии тренда увеличения концентрации

		1. Группа 1	2. Группа 2	3. Группа 3
1.	Рецептура 1	Mn, Fe, Pb, Cu, Hg, PP, Zn, Sr, SS	Cd, Ni	-
2.	Рецептура 2	Mn, Fe, Cu, Zn, PP, Hg	Cd, Ni, Pb	SS, Sr
3.	Рецептура 3	Mn, Fe,	Ni, Pb	Sr, SS, Cd, Cu, Zn, PP, Hg



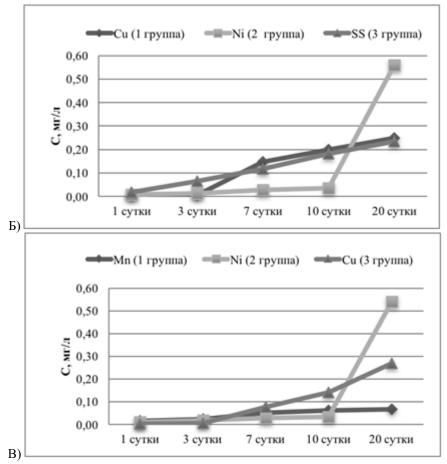


Рис. 3. Динамика изменений концентраций в различных группах экотоксикантов в первой (A), второй (Б) и третей (В) рецептуре, в зависимости от состава образца ГУТ и времени его выдерживания в дистиллированной воде. Буквенные обозначения: С – концентрация поллютанта в водной пробе, мг/л

Выводы по полученным данным

На основе результатов анализа водных «вытяжек» и наблюдений за устойчивостью образцов в водной среде были сделаны выводы о том, как с изменением соотношения компонентов будет изменяться степень стабильности новообразованной структуры. Рассмотрим поведение экотоксикантов в трёх рецептурах подробнее.

Ni и Cd. Рост линии тренда для данных элементов сначала постепенно растет, затем фиксируется резкий скачок (вторая группа второго и третьего рецепта) концентрации. Неспособность их закрепиться на минеральной матрице можно объяснить дефицитом органического вещества и слабой реакционной способностью с алюмосиликатами.

Поведение Рb в первой и второй рецептуре, в отличие от Ni и Cd, нехарактерно для его свойств. В окружающей среде хорошо взаимодействует с органическим веществом и слабо мигрирует в смежные среды, так как в нашей новообразуемой системе органического вещества было мало, можно предположить, что данный элемент взаимодействует обратимо и быстро переходит в раствор. Исключением является первая рецептура, где его поведение закономерно.

Для первой группы элементов по первому рецепту (табл. 1 – ячейка 1.1; рис. 2 А) установлена некая статичность (1-3 сутки), возможно связанная с невысоким коэффициентом фильтрации и замедленным, в связи с этим, водообменом, на 3-10 сутки –резкое повышение концентрации в растворе, и – стабилизация. Во всех трех рецептурах процесс стабилизации положительный. Стоит отметить Мп и Fe, для которых эта динамика перманентна.

Был установлен планомерный непрерывный рост (группа 3 во второй и третьей рецептуре табл. 1 – ячейка 3.2, 3.3). Для этих элементов линия регрессии с наибольшим (по моду-

лю) значением коэффициента аппроксимации – прямая, то есть они свободно выходят как с поверхности образца, так и с его внутренней части. Закрепление не происходит. К этим элементам можно отнести, прежде всего, Sr.

Проанализировав, как меняется стабильность новообразованной структуры, можно заключить, что рецептура, в которой, стабилизируется наибольшее количество элементов — первая. Здесь наблюдается наибольшее количество МКД (10%) в процентном соотношении и наименьшее количество цемента (5%).

На основе результатов анализа водных вытяжек, можно сделать вывод об устойчивости образцов в водной среде для таких элементов и веществ, как Mn, Fe, Pb, Cu, Hg, PP, Zn, Sr. Для Ni и Cd, нефтепродуктов и взвешенных веществ данная система не позволяет занять стабильное положение в новообразованной структуре.

Библиографический список

- 1. Кнатько В. М. Теория синтеза неорганических вяжущих веществ в дисперсных грунтах / В. М. Кнатько. Л. : Изд-во Ленинградского университета, 1989.-92 с.
- 2. Кнатько В. М. ИММ-технология против отходов. Искусственное воспроизводство природных процессов минералообразования- перспективное направление обезвреживания и утилизации промышленных отходов / В. М. Кнатько, М. В. Кнатько, Е. В. Щербакова // Энергия: экономика, техника, экология. − 2001. − № 12. − С. 29–35.
- 3. Малышев А. А. Факторы, влияющие на устойчивость эколого-экономической системы / А. А. Малышев, Н. Н. Солодков. Нива Поволжья, 2014. № 1 (30). С. 129–135.
- 4. МУ 2.1.674-97. Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промышленных отходов. М.: Минздрав РФ, 1997.
- 5. Фокина З.Т. Синергетический подход к экологизации цементного производ-ства / З. Т. Фокина, А. И. Подлесных // Вестник МГСУ. -2015. -№ 11. C. 130-141.
- 6. Подлипский И. И. Оценка эффективности переработки буровых отходов нефтегазовых скважин с помощью интегральной минерально-матричной технологии / И. И. Подлипский, В. А. Пастухова // Инженерные изыскания. -2016. -№10–-11. C. -52–-61.
- 7. Иванюкович Γ . А. Практикум решения задач с помощью пакета программ Statistica / Γ . А. Иванюкович; под ред. И. М. Хайковича, В. В. Куриленко. СПб. : Изд-во Санкт-Петербургского университета, 2010. 204 с.



УДК 502/504

К.А. Коршак^{^1}, И.И. Подлипский^{^2}

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОДОСБОРНОЙ ПЛОЩАДИ И АКВАТО-РИИ ОЗЕРА ДУДЕРГОФСКОЕ. ЛИТОГЕОХИМИЧЕСКАЯ СЪЕМКА.

Аннотация. В статье представлены данные по определению границ водосборной площади озера Дудергофское с наиболее активной гидро- и геохимической связью с ложем данного озера для последующей оценки эколого-геохимического состояния объекта, а также описаны результаты рекогносцировочного этапа эколого-геохимических исследований водосборной площади и акватории озера Дудергофское. Выявлена и обоснована необходимость исследования донных отложений при экологической оценке озера, так как они являются своеобразным интегральным показателем уровня загрязненности водных ресурсов.

Ключевые слова: озеро Дудергофское, водосборная площадь, донные отложения, литогеохимическая съемка.

Об авторах:

^1Студентка, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, кафедра Экологической геологии, Санкт-Петербург, kka7991@gmail.com.

^2Кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, кафедра Экологической геологии, Санкт-Петербург, i.podlipskiy@spbu.ru

K.A. Korshak, I.I. Podlipskiy

ECOLOGICAL-GEOCHEMICAL ASSESSMENT OF THE CATCHMENT AREA AND THE AQUATORIA OF LAKE DUDERGOFSKOYE. BULK ROCK GEOCHEMICAL SAMPLING

Abstract. The article presents data on the determination of the Lake Dudergofskoye catchment area boundaries with the most active hydro- and geochemical connection with the lake's bed for the subsequent ecological-geochemical assessment of this lake state., and also describes the results of the ecological-geochemical studies reconnaissance stage of the catchment area and the aquatoria of the Lake Dudergofskoye. The need to study bottom sediments in the ecological assessment of the lake has been identified and justified, since they are integral indicator of water resources pollution level.

Keywords: Lake Dudergofskoye, catchment area, bottom sediments, lithogeochemical survey.

Введение

В юго-западной части Санкт-Петербурга располагается памятник природы «Дудергофские высоты», у подножия которого находится исключительный природный объект - Дудергофское озеро. Вблизи озера расположены посёлки Дудергоф и Виллози. По берегам проходят железная и автомобильная дороги, в пределах 30 км зоны находится ряд промышленных предприятий, оказывающих негативное воздействие на состояние компонентов среды объекта исследования. Само озеро, водоемы и водотоки его водосбора используются как источник технического и хозяйственного водоснабжения, в интересах рекреации, туризма и рыболовства [1].

1. Рекогносцировочный этап эколого-геохимической оценки водосборной площади и акватории озера Дудергофское

Первым этапом эколого-геологической оценки территории водосборной площади и акватории озера был рекогносцировочный (маршрутная съемка). Рекогносцировка — выявление загрязнений на местности, и, если они имеются, приблизительное выделение их ареалов, определение видов загрязняющих веществ. Итогом данного этапа работ была разработанная схема визуальных признаков загрязнения береговой зоны и акватории бытовыми сточными водами из частного сектора пос. Дудергоф и Виллози и мелкими свалками бытовых (коммунальных) отходов (рис. 1). Также были выявлены такие потенциально возможные источники загрязнений, как железная и автомобильная дороги, промышленные предприятия в ближайших населенных пунктах [1].

2. Определение границ водосборной площади озера Дудергофское, построение сети литогеохимической и радиометрической съемки

Водосборный бассейн (водосборная площадь) — это динамичная природная экосистема, наблюдение за которой обязательно проводится в рамках экологического мониторинга, по-



Рис. 1 Схема потенциальных источников загрязнения и визуальных признаков их наличия

этому в современных условиях бассейновый подход выполняет незаменимую роль при изучении и предотвращении антропогенного загрязнения окружающей среды. Использование бассейнового подхода в экологических исследованиях позволяет стандартизировать подходы и методы, проводить сравнительные оценки для оптимизации систем мониторинга и природопользования [2].

С целью установления размеров и формы прилегающей территории с наиболее активной гидро- и геохимической связью с ложем озера были начаты полевые работы по установлению пространственного расположения водораздельной линии. Правильное установление местоположения и точное нанесение на карту границ водосборов водных объектов оказывает решающее влияние на точность определения их площадей и территории проведения дальнейших исследований.

Основным фактором, который определяет расположение границ водосбора, является рельеф местности. Применяемый на топографических картах способ изображения рельефа горизонталями, разнообразными условными знаками, отметками высот и урезов воды позволяет с установить положение водораздельной линии. Как правило она проходит по наивысшим точкам водосбора, которыми являются холмы, возвышенности, гребни хребтов, и т.п.

Районы с большими нарушениями природных условий, вызванными хозяйственной деятельностью человека, представляют особую сложность в установлении границ водосборов. Устанавливать местоположение водораздельной линии в таких случаях необходимо с ис-

пользованием наиболее крупномасштабных топографических карт с последующим полевым обследованием территории с целью уточнения границ водосбора [3].

Для построения линии водосбора озера Дудергофское была выбрана топографическая карта масштаба 1:50 000. Результатом проведенного анализа рельефа местности является карта-схема (рис. 2), на которой отмечена граница водосборной площади. Пунктирной линией отмечена условная водораздельная линия, связанная с техногенными объектами, выявленными при полевом уточнении границ в южной и северо-восточной частях водосбора. Площадь построенного водосбора, подсчитанная с помощью свободной геоинформационной системы QGIS версии 2.18.13, составляет 13,4 км².

На основании полученных данных была разработана сеть отбора проб грунтов (почв).

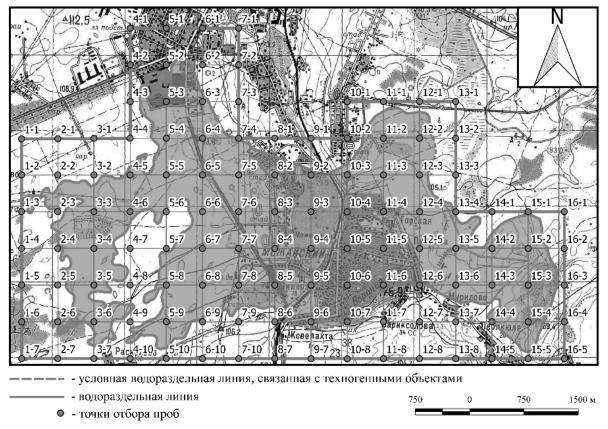


Рис. 2 Схема водосборной площади озера и сеть литогеохимической и радиометрической съемки

Граница сети была выбрана таким образом, чтобы весь водосбор оказался внутри неё. Сетка внутри границы построена с шагом 500×500 м. Всего планируется отобрать 122 пробы.

Пробы грунта перед анализом доводятся до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу (с целью прекращения микробиологических процессов и связанных с ними биохимических изменений), измельчаются и просеиваются через сито (с размером ячеек 1 мм). Полученные навески будут анализироваться с использованием портативного рентгенофлуоресцентного анализатора X-Spec (модель 50H, производитель 3AO «Научные приборы») на содержание S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Ba, Hg, Pb, Th, U (мг/кг) [4]. Полученные результаты аналитической работы будут подвергнуты последовательной обработки с помощью пакетов программ Statistica 6.0 и Microsoft Office Excel, построение карт и картосхем проводилось в программе QGIS версии 2.18.13.

3. Донные отложения как один из наиболее информативных объектов изучения при эколого-геохимической оценке водных объектов. Составление схемы отбора проб донных отложений

Донные отложения – это донные насосы и твердые частицы, образовавшиеся и осевшие на дно водного объекта в результате внутриводоемных физико-химических и биохимических

процессов, происходящих с веществами как естественного, так и техногенного происхождения [5]. Они представляют собой сложную многокомпонентную систему и играют важную роль в формировании гидрохимического режима водных масс и функционировании экосистем, так как накапливают в себе весь комплекс химических элементов.

Донные отложения водоемов и водотоков формируются под влиянием разнообразных природных процессов (климатических, гидрологических, физических, химических и биологических). Эти процессы могут протекать не только в самом водном объекте, но и на его водосборной площади. Процесс образования донных отложений в водоемах можно описать следующим образом:

- образование осадка в процессе формирования берегов и ложа водоема;
- образование осадкообразующего материала на водосборе озера под влиянием природных условий и хозяйственной деятельности человека;
- перенос осадочного материала с водосборной площади воздушными или водными потоками образование аллохтонного вещества;
- образование органического вещества в результате жизнедеятельности гидробионтов (автохтонное вещество);
- перемешивание и осаждение аллохтонных и автохтонных веществ на дне озера со скоростью, напрямую зависящей от гидродинамической активности водоема;
- захоронение и преобразование осадков в результате гравитационного уплотнения.

Таким образом, в формировании донных отложений водоемов в разные периоды участвуют разные источники седиментационного материала, общее поступление которого уменьшается в течение жизни водоема. Изменяющиеся в течение года и многолетнего периода источники осадкообразующего материала обуславливают слоистость донных отложений в водоеме [6].

При исследовании донных наносов и отложений в первую очередь они подвергаются механическому (или гранулометрическому) анализу - комплексу мер, направленных на установление в них количественного содержания частиц различного размера. Важно иметь в виду, что от механического состава донных отложений зависит их способность накапливать различные поллютанты – тяжелые металлы, радиоактивные элементы, углеводороды и т. д

По мере хозяйственного освоения водосборов и водоёмов всё большее значение в формировании донных отложений приобретает антропогенное влияние (распашка водосборов, сбрасывание сточных вод). Так происходит образование техногенных отложений, обусловленное поступлением в водные объекты значительных масс твердого материала, имеющего специфические геохимические свойства. Именно техногенные донные отложения являются концентраторами основной массы загрязняющих водные системы веществ, которые не только растворяются в воде, но и образуют новые более токсичные соединения.

Существует два основных пути влияния загрязняющих веществ, аккумулированных в донных отложениях, на водные экосистемы и здоровье человека. Первый путь обусловлен накоплением вредных веществ в бентосных организмах с последующей их передачей по трофическим цепям. Другой возможный путь - вторичное загрязнение, возникающее в процессе деятельности человека (например, при эксплуатация водного транспорта), действия природных факторов (деятельность донных организмов), в результате чего аккумулированные вещества могут снова попасть в воду [7, 8]. Следовательно, донные отложения могут быть не только аккумуляторами химических соединений, но и источниками их вторичного поступления в толщу воды.

Исходя из всего вышесказанного, при экологической оценке водных объектов одним из наиболее информативных объектов изучения являются именно донные отложения. Аккумулируя в себе основную часть загрязняющих веществ, поступающих в водоём, донные отложения являются индикатором экологического состояния водосбора, своеобразным интегральным показателем уровня загрязненности водных ресурсов.

Далее были начаты работы по разработке схемы отбора проб донных отложений (рис. 3). Пробы будут отбираться вдоль уреза воды через каждые $300 \, \mathrm{m}$ и по регулярной сети $200 \times 200 \, \mathrm{m}$. Всего планируется отобрать $24 \, \mathrm{проб}$ ы.

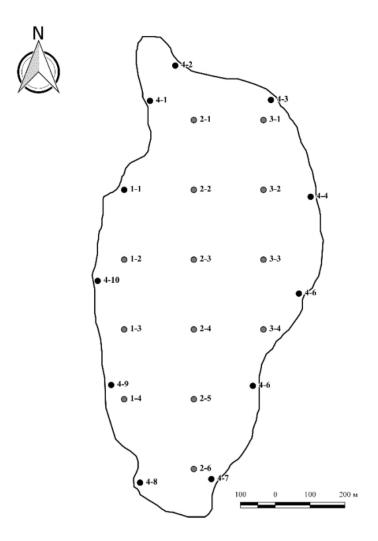


Рис. 3 Схема отбора проб донных отложений на озере Дудергофское

В качестве возможного продолжения исследований можно рассмотреть вариант организации системы стационарных пунктов наблюдения за состоянием компонентов окружающей природной среды — систему эколого-геологического мониторинга (почвы, грунтовые и поверхностные воды, растения, органы и ткани живых организмов) в водоохранной зоне озера Дугергофское.

Библиографический список

- 1. Коршак К.А., Подлипский И.И. Эколого-геохимическая оценка водосборной площади и акватории озера Дудергофское. Рекогносцировочный этап. / Материалы XVII межвузовской молодежной научной конференции «Экологические проблемы недропользования». СПб.: Изд-во СПбГУ, 2017, с. 109-110
- 2. Трифонова Т.А., Мищенко Н.В., Селиванова Н.В., Чеснокова С.М., Репкин Р.В. Бассейновый подход в экологических исследованиях. Владимир: ООО «ВладимирПолиграф», 2009, 80 с.
- 3. Руководство по определению гидрографических характеристик картометрическим способом. / Госкомгидромет СССР; Государственный гидрологический институт. Л.: «Гидрометеоиздат», 1986, п. 4.1
- 4. Подлесных А.И., Лаврусевич И.А. Геоэкологические проблемы цементного производства. / Разведка и охрана недр, 2016, №6, с. 46-51
- 5. Солодков Н.Н. Геохимические потоки в денудационных и трансаккумулятивных ландшафтах среднего Поволжья. / Проблемы региональной экологии, 2014, №3, с. 46-50

- 6. Субетто Д.А., Прыткова М.Я. Донные отложения разнотипных водоемов. Методы изучения. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2016. 89 с.
- 7. Мизандронцев И.Б. Химические процессы в донных отложениях водоемов. / И.Б. Мизандронцев. Новосибирск: Наука, 1990. 176 с.
- 8. Техногенное загрязнение речных экосистем. / Под ред. Райнина В.Н. и Виноградовой Г.Н. М.: Научный мир, 2002, 140 с.



УДК 550.428

А.П. Ельмеева 1, И.И. Подлипский 2

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕКОГНОСЦИРОВОЧНОГО ЭТАПА ЭКОЛОГО-ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ЗОЛОШЛАКООТВАЛА ПЕРВОМАЙ-СКОЙ ТЭЦ (Г. САНКТ-ПЕТЕРБУРГ) И ПРИНЦИП ПОСТРОЕНИЯ СЕ-ТИ ЛИТОГЕОХИМИЧЕСКОЙ СЪЕМКИ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ

Аннотация. В статье представлены общие сведения о влиянии ТЭЦ и золошлакоотвалов на компоненты среды, способах использования ценных компонентов зол-уноса в разных областях промышленности, результаты рекогносцировочного обследования золошлакоотвала Первомайской ТЭЦ и принцип построения сети отбора в зоне воздействия исследуемой ТЭЦ.

Ключевые слова: *ТЭЦ*, золошлакоотвал, зола-уноса, элементы-примеси, алюмосиликатные полые микросферы, литогеохимичекая съемка.

Об авторах:

 $^{^{1}}$ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, студент, Санкт-Петербург, elmeeva.anna.15@mail.ru

^2 Канд. геол.-мин. наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, каф. Экологической геологии, Санкт-Петербург, primass@inbox.ru

A.P. Elmeeva, I.I. Podlipskiy

RESULTS OF THE RECOGNOSIVE STAGE OF ECOLOGICAL-GEOLOGICAL EVALUATION ASH DUMP OF PERVOMAYSKAYA CHPP (SAINT PETERSBURG) AND THE PRINCIPLE OF CONSTRUCTION OF THE NETWORK OF LITHOGEOCHEMISTIC SHOOTING IN THE ZONE OF IMPACT

Abstract. The article presents general information on the impact of CHPP and ash dumps on environmental components, use valuable components of fly ash in various industries, the results of reconnaissance survey of the ash dump of Pervomaiskaya CHPP, and the principle of constructing a selection network in the affected area by CHPP.

Keywords: CHPP, ash dump, fly ash, impurity elements, aluminosilicate hollow microspheres, lithogeochemical survey.

Введение

Теплоэлектростанции, потребляя свыше трети добываемого топлива, могут оказывать существенное воздействие как на окружающую среду в районе их расположения, так и на биосферу в целом. Особую опасность для окружающей среды представляют тепловые электростанции, использующие в качестве источника энергии твердое топливо. В настоящее время за счет сжигания твердых топлив производится более 40% электроэнергии, потребляемой во всех странах. Как известно, сжигание твердых топлив сопровождается образованием

золошлаковых отходов, из которых более 90% составляет зола-уноса [1]. Объектом нашего исследования является прилегающая к ТЭЦ Первомайская (Кировский р-н, г. Санкт-Петербург) территория и зона захоронения золошлакового материала. Хранение этих отходов в отвалах сопряжено с отторжением значительных земельных территорий и неблагоприятным экологическим возлействием.

Газовые и аэрозольные выбросы и сточные воды теплоэлектростанций.

Количество и состав газовых и аэрозольных выбросов в первую очередь зависит от зольности используемого топлива. Наибольшую зольность имеет твердое топливо (каменный и бурый угли, горючие сланцы). При сжигании твердого топлива наряду с окислами основных горючих элементов - углерода и водорода, в атмосферу поступают летучая зола с частицами недогоревшего топлива, сернистый и серный ангидриды, окислы азота, некоторое количество фтористых соединений, а также газообразные продукты неполного сгорания топлива (окись углерода (СО), углеводороды (СН₄-), С₂Н₄, полициклические ароматические углеводороды) [2].

Также тепловые электростанции являются источниками сточных вод: охлаждающие воды, вызывающие тепловое загрязнение водоемов; сточные воды водоподготовительных установок и конденсатоочисток; воды, загрязненные нефтепродуктами; отработанные растворы после химической очистки теплосилового оборудования и его консервации; воды систем гидрозолоудаления на ТЭС, работающих на твердом топливе [2].

Твердые отходы теплоэлектростанций.

При сжигании углей минеральные компоненты преобразуются в золу и шлак, которые складируются как отходы энергетического производства в золоотвалах. В состав золы и шлака входят зёрна кварца и глинистых минералов, частицы стекловидного материала, сходного с вулканическим стеклом, частицы новообразованных минералов - муллита, магнетита, ферросилиция и других. Присутствуют и частицы несгоревшего угля; их особенно много при сжигании антрацита.

Зола является мелкозернистым материалом - около трети зёрен имеют размеры 1-5 мм, оставшиеся - десятые доли миллиметра, около 20% - сотые доли. Большинство зёрен имеет форму шариков, которые образуются при остывании капель расплава во взвешенном состоянии в дымовых газах.

С точки зрения химического состава главный компонент золы и шлака - оксид кремния SiO_2 (45-60%), далее идут оксид алюминия Al_2O_3 (15-25%), оксиды железа Fe_2O_3 (5-15%), оксид кальция CaO (1,5-4,5%), оксид калия K_2O (2,0-4,5%) и некоторые другие оксиды, содержание которых обычно не превышает одного процента [3].

Элементы-примеси — под этим названием чаще всего объединяются химические элементы, средние концентрации которых в углях не превышают нескольких процентов, на их долю обычно приходится не более 1%. В их числе: Ве, F, Cl, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Cd, Sb, Te, W, Hg, Pb, Th, U [4]. При высоких температурах сжигания углей часть этих элементов попадает в атмосферу, оказывая существенное влияние на природную среду и живые организмы. Некоторые примеси являются промышленно значимыми. К ним относятся уран, галлий, германий и др.

Также некоторые элементы-примеси, содержащиеся в угле, являются естественными радионуклидами (EPH), что приводит к радиационному загрязнению среды в районах сжигания топлива, поскольку значительная их часть поступает в атмосферу в составе дымовых уносов.

Также при сжигании углей часть элементов-примесей в большей или меньшей степени переходят в золу, причём их концентрация в золе может оказаться значительно выше, чем в сжигаемом угле. Средние концентрации элементов-примесей в золах углей мира получили название зольных кларков. Для многих элементов-примесей (теллура, германия, молибдена,

урана, кадмия, ртути, висмута, сурьмы и селена) они больше, чем кларки этих элементов в осадочных породах [4].

В золе и шлаках тепловых электростанций содержится ряд компонентов, обладающих уникальными свойствами, позволяющими использовать их в различных областях производства. К основным направлениям использования минеральной части углей относятся: производство концентратов редких металлов — германия, галлия, скандия, иттрия; производство сплавов типа ферросилиция, силумина, ферроалюмосилиция; производство глинозема, коагулянтов — сульфата или хлорида алюминия; производство строительных материалов (цемент, кирпич, каменное литье, дренажные трубы, теплоизоляционные материалы); известкование кислых почв, замена известняка или доломита [5].

Наиболее ценным компонентом зол уноса являются сферические частицы алюмосиликатного химического состава, называемые алюмосиликатными микросферами (ACM). Их содержание в золах уноса зависит от ряда причин, в числе которых состав минеральных компонентов углей и способ сжигания топлива.

Алюмосиликатные полые микросферы образуются сжигании углей в результате плавления минеральных компонентов, последующего дробления расплава мельчайшие капли и их расширения за счет увеличения объема газовых включений. Вещественный состав минеральных компонентов углей, при сжигании которых образуются микросферы, характеризуется преобладанием глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита) и гидрослюд (иллит, хлорит), а также кварца; в значительно меньшем количестве содержатся кальцит, пирит, доломит, магнезит, сидерит [6]. При сжигании угля данные минералы подвергаются дегидратации, аморфизации, декарбонизации, окислению сульфидов и соединений двухвалентного железа. В результате образуются новые соединения, которые химические претерпевают различные реакции И фазовые преврашения: кристаллизацию, плавление, взаимодействие с углеродом и т.д.

Одним из необходимых факторов, способствующих образованию алюмосиликатных микросфер, является газовыделение из минеральной части при высоких температурах, поэтому газовый состав в полости сферы может характеризовать процессы, протекающие при их формировании. Также одним из источников газа является кристаллизационная вода глинистых минералов. Возможно также попадание небольшого количества газов из топочного пространства вследствие диффузии.

Необходимо отметить, что частицы сжигаемого топлива пребывают в зоне высоких температур (свыше 1000°С) очень короткий промежуток времени, поэтому большинство вышеперечисленных процессов не доходит до равновесного состояния, вследствие чего различные частицы зол уноса находятся на разных стадиях термических превращений. По этой причине процесс образования микросфер в большинстве случаев остается незавершенным из-за быстрого выноса частиц потоком воздуха из зоны нагрева или из-за разрыва их давлением газа. Те капли, в которых внутреннее давление газа уравновешивается силами поверхностного натяжения, образуют полые шарики. В остальных происходит разрыв капель, либо они остаются просто силикатными шариками, сплошными или пористыми). Их количество в золах уноса может составлять до 80-90% [3].

Химический состав минеральных компонентов углей и зол уноса очень близок, но состав алюмосиликатных полых микросфер несколько отличается. По сравнению с минеральным веществом углей и их зольных уносов для микросфер характерно повышенное содержание алюминия, калия и кремния, а количество железа и кальция ниже, чем в золе исходного топлива. Микросферы обеднены токсичными микроэлементами (мышьяк, кадмий, свинец, сурьма, селен и др.), образующими газообразные соединения в зоне высоких температур. Образовавшиеся соединения могут конденсироваться на поверхности частиц золы после остывания продуктов сжигания. Микросферы также обеднены другими микроэлементами, распределенными равномерно между шлаками и зольным уносом (естественные радионуклиды, марганец, стронций, барий, кобальт, ванадий и т.д.).

Основными компонентами фазово-минерального состава микросфер являются

стеклофаза, муллит и кварц. В качестве примеси могут присутствовать гематит, полевой шпат, магнетит, гидрослюда, оксид кальция. Иногда на поверхности как внутренних, так и внешних микросфер наблюдаются мельчайшие кристаллы (например, гипса или ангидрита). Предполагается, что происходит кристаллизация минеральных соединений из жидкости, конденсирующейся на поверхности микросфер.

Близкие значения удельной теплоемкости и теплопроводности АСМ имеют широко используемые в промышленности теплоизоляционные материалы. АСМ являются хорошими диэлектриками. Уровень удельной эффективной активности естественных радионуклидов ниже контрольного уровня для материалов, применяемых в жилищном строительстве, и составляет 280 Бк/кг [6].

Алюмосиликатные полые микросферы — термостойкий, гидрофобный, химически стойкий материал, по таким параметрам как гигроскопичность, стойкость к воздействию кислот и щелочей, по показателю водопоглощения, значительно превосходит промышленно выпускаемые стеклянные микросферы.

Исходя из постулата относительной устойчивости АСМ в окружающей среде (прежде всего, в почве и донных отложениях), по факту установленного наличия и качественного и количественного состава микросфер (в сравнении с составом зологлакового материала в отвале) можно говорить о возможной связи литогеохимических особенностей окружающей угольные ТЭЦ среды.

Рекогносцировочный этап исследования воздействия Первомайской ТЭЦ и золошлакоотвала.

Объектом настоящего эколого-геологического исследования являлась Первомайская ТЭЦ, которая в настоящее время уже не работает на угле, но до 2012 года использовала твердое топливо из Кузнецкого угольного бассейна.

В настоящее время ТЭЦ работает на газовом топливе и обеспечивает тепловой энергией промышленные предприятия, жилые и общественные здания юго-западной части Санкт-Петербурга. В зоне теплоснабжения станции также находится ряд крупных системообразующих производственных площадок. До реконструкции, завершившейся в 2012 году, зола и шлак с ТЭЦ направлялись в золошлакоотвал у края Угольной гавани, располагающейся в устье р. Красненькая (юго-восточная часть Невской губы) (рис. 1). Общая площадь, занимаемая золошлакоотвалом, составляет около 130 га. В настоящее время часть территории занята Юго-Западной ТЭЦ и ЗАО «Контейнерный терминал Санкт-Петербург», кроме того, золошлакоотвал является местом складирования загрязненных донных отложений, извлеченных в ходе проведения дноочистных работ в реках и каналах города.

На первом этапе исследования было проведено рекогносцировочное обследование территории золошлакоотвала, целью которого является визуальное обследование местности. В состав рекогносцировочных исследований входит маршрутное обследование территории и дешифрирование данных дистанционного зондирования. Маршрутное обследование проводится с целью картирования расположения потенциальных источников загрязнения (промышленных предприятий, полигонов ТБО, свалок и др.) и визуальных признаков загрязнения.

Поскольку значительная часть территории золошлакоотвала в настоящее время занята промышленными предприятиями, было проведено рекогносцировочное обследование лишь небольшого участка в юго-восточной части золошлакоотвала. Грунты на исследуемой территории можно охарактеризовать как избыточно увлажненные. Растительность распределена неравномерно и представлена различными видами злаков. Изредка встречается невысокая древесная растительность (род Salix). На некоторых участках растительность представлена лишь мхами (род Polytrichum и др.) или вовсе отсутствует. Установлено, что именно для этих участков характерен выход золошлаковых отходов на поверхность. Результатом проведенного рекогносцировочного обследования является карта с

отмеченными на ней точками выхода золошлаковых отходов на поверхность, необходимая для разработки сети отбора проб грунтов на последующих этапах исследования [7].

Также был проведён статистический анализ данных о составе грунтов, отобранных на участке золошлакоотвала, расположенного на территории ЗАО «Контейнерный терминал Санкт-Петербург» (рис. 1) [8]. Согласно результатам расчет коэффициентов концентрации по отношению к фоновым значениям для почв Ленинградской области, территория участка относится к категории загрязнения «опасная» (показатель суммарного загрязнения Zc=37,8). Значительные превышения над фоном зафиксированы практически по всем изученным элементам и веществам (As, Cd, Cu, Cr, Hg. Mn, Ni, Pb, V, Zn и непредельные углеводороды (НУВ)).

По микробиологическим показателям «индекс бактерии группы кишечной палочки (БГКП)», большинство отобранных проб почвы относится к категории «чистая». В соответствии с Приказом МПР РФ №536, исследованный грунт относятся к V классу опасности для окружающей среды и характеризуется отсутствием острой токсичности.

Построение сети отбора проб в зоне воздействия Первомайской ТЭЦ и золошлакоотвала

Второй этап исследования был направлен на создание сети литогеохимической съемки в зоне предполагаемого воздействия Первомайской ТЭЦ.

На процесс рассеивания выбросов существенное влияние оказывают состояние атмосферы, расположение предприятий и источников выбросов, характер местности, физические и химические свойства выбрасываемых веществ, высота источника, диаметр устья и т.п. По мере удаления от «трубы» в направлении, совпадающим с направлением ветра, концентрация вредных примесей в приземном слое атмосферы сначала нарастает, достигает максимума на расстоянии 10-40 высот трубы и затем медленно убывает, что позволяет говорить о наличии трех зон неодинакового загрязнения атмосферы: зоны переброса факела выбросов, характеризующаяся относительно невысоким содержанием вредных веществ в приземном слое атмосферы, зоны задымления с максимальным содержанием вредных веществ и зоны постепенного снижения уровня загрязнения [9, 10, 11, 12]. В зависимости от высоты, источники выбросов относятся к наземным (до 2 м включительно) низким (от 2 до 10 м включительно), средней высоты (от 10 до 50 м включительно), высоким (свыше 50 м) [11].

Трубы Первомайской ТЭЦ имеют высоту 100 м, поэтому их можно отнести к высоким источникам выбросов, для которых характерно расположение зоны наибольшего загрязнения на расстоянии 10-40 высот труб. Для установления расположения этой зоны на карте были отмечены две окружности с радиусами, в 10 и 40 высот трубы (1000 м и 4000 м соответственно), и центром, совпадающим с центром ТЭЦ.

При контроле загрязнения почв предприятиями промышленности пробные площадки намечают вдоль векторов «розы ветров» [13, 14]. Для установления области вероятного распространения газовых и аэрозольных выбросов в атмосферу на карту был наложен контур «розы ветров», характерной для зимнего периода в г. Санкт-Петербург. При этом центр «розы ветров» должен совпадать с центром ТЭЦ.

Далее контур «розы ветров» увеличили до такого размера, чтобы она стала вписанной в окружность с радиусом 4000 м. В итоге на площади, оказавшейся внутри полученной «розы ветров», была построена сеть отбора проб 1:100 000 масштаба для проведения дальнейшей литогеохимической съёмки (рис. 1).

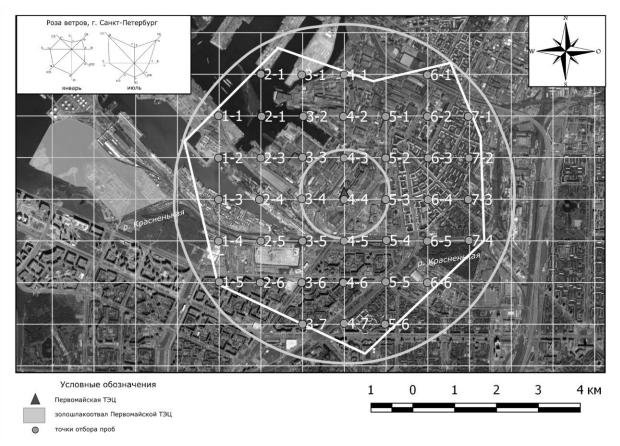


Рис.1. Карта-схема расположения точек отбора проб

Библиографический список

- 1. Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В. и др. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995, 176 с.
- 2. Рихтер Л.А., Волков Э.П., Покровский В.Н. Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов тепловых электростанций: Учебник для вузов. М.: Энергоиздат, 1981. 296 с.
- 3. Кизильштейн Л.Я. Следы угольной энергетики. / Наука и жизнь. 2008. №5.
- 4. Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002, 296 с.
- 5. Пашков Г.Л. Золы природных углей нетрадиционный сырьевой источник редких элементов. // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, №11.
- 6. Дрожжин В.С., Шпирт М.Я. и др. Процессы образования и основные свойства полых алюмосиликатных микросфер в золах-уноса тепловых электростанций. Химия твердого топлива, 2008, №2, с. 53-66.
- 7. Ельмеева А.П., Подлипский И.И. Экологическая оценка компонентов среды в зоне воздействия ТЭЦ и золошлакоотвала (Кировский район, г. Санкт-Петербург. / Материалы XVII межвузовской молодежной научной конференции «Экологические проблемы недропользования». СПб.: Изд-во СПбГУ, 2017, с. 100-101.
- 8. Технический отчёт по инженерно-экологическим изысканиям на ЗАО «Контейнерный терминал Санкт-Петербург». ОАО Леннморниипроект. Арх. №72414. Т. 2, 2008, 143 с.
- 9. Ветошкин А.Г. Основы инженерной защиты окружающей среды: Учебное пособие. 2-е изд. Вологда: Инфра-Инженерия, 2016, 456 с.
- 10. Подлесных А.И., Лаврусевич И.А. Геоэкологические проблемы цементного производства. // Разведка и охрана недр. 2016. №6. с. 46-51;
- 11. ОНД-86 «Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий». Л.,Гидрометеоиздат,1987
- 12. Гарин В.М. Экология для технических ВУЗов: учебник. / В.М. Гарин, И.А. Кленова, В.И. Колесников. Ростов-на-Дону: Феникс, 2001, 384 с.
- 13. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки почв для химического, бактериологического, гельминтологического анализа: ГОСТ 17.4.4.02-84 М.: ИПК Издательство стандартов, 1985, 45 с.
- 14. Солодков Н. Н. Геохимические потоки в денудационных и трансаккумулятивных ландшафтах Среднего Поволжья. // Проблемы региональной экологии. М.: «Камертон», 2014. №3, с. 46-50



УДК 548.5

Н.О. Молчанова¹, Р.Ю.Шендрик²

СОЗДАНИЕ ПОРТАТИВНОГО ГАММА-СПЕКТРОМЕТРА

Аннотация. В работе изложены результаты исследований процессов, протекающих в сцинтилляторах - амплитудный спектр импульсов, по которому рассчитаны их характеристики с разными источниками гамма-излучения и построена кривая непропорциональности сцинтилляционных материалов (целью измерения энергий в широком диапазоне от 20КэВ до 2МэВ). Исследуемые кристаллы были использованы в качестве детектора в созданном в работе портативном гамма-спектрометре.

Ключевые слова: гамма-изучение, гамма-спектрометр, спектр гамма-изучения.

Об автопах:

^1Студент физического факультета ИГУ, г. Иркутск, бульвар Гагарина 20, Nat.Tali2013@yandex.ru
^2Кандидат физ-мат. наук, доцент кафедры, старший научный сотрудник, ИГХ СО РАН, Иркутск, r.shendrik@gmail.com

R.U. Shendrik, N.O. Molchanova

NONCENTROSYMMETRIC OXIDE CRYSTALS: INTERRELATION-SHIP BETWEEN STRUCTURE AND ACENTRIC PROPERTIES

Abstract. The paper presents the results of studies of the processes occurring in scintillators - the amplitude spectrum of the pulses, by which their characteristics are calculated with different is-points of gamma radiation and a curve of the disproportionality of scintillation materials is constructed (the purpose of measuring levels of energy in a wide range from 20KeV to 2 MeV). has been constructed. The investigated crystals were used as a detector in a portable gamma-spectrometer.

Keywords: gamma radiation, gamma spectrometer, gamma-ray spectrum.

Введение

Сцинтилляторы активно используются в качестве детекторов ионизирующих излучений. Их преимуществами перед другими типами детекторов является то, что онможет делать высокоточный анализ спектра, измерять малые мощности экспозиционной дозы гамма-излучения. Также сцинтилляторы могут регистрировать все виды радиоактивного излучения с высоко й эффективностью регистрации и имеют высокое разрешение по времени, а система ФЭУ-сцинтиллятор обладает очень высоким коэффициентом усиления, к тому же уровень шума в сцинтилляторах мал по сравнению с другими детекторами[1].

Кристалл NaI-Tl объемом 200 см³, который используется в данной работе, обеспечивает достаточно выгодные технические характеристики. Благодаря достаточно тяжёлому химическому компоненту йоду, входящему в его состав, он обладает достаточно большим сечением взаимодействия с гамма-излучением. Он также обладает высоким световым выходом. Высокий квантовый выход флюоресценции сцинтиллятора связан с особенностями электронной структуры, благоприятствующими захвату электронных возбуждений активаторными ионами Tl⁺, замещающими ионы Na⁺ в кристаллической решётке. Недостатками данного сцинтиллятора является высокая гигроскопичность, из-за которой кристалл приходится помещать в воздухонепроницаемые оправы и невысокая радиационная стойкость, где радиационные

изменения начинают проявляться при дозе 10^2 рад.Кристалл CsI-Tl довольно близок по электронной структуре к кристаллу NaI-Tl. Он обладает более высоким значением эффективного номера, чем йодистый натрий, а значит, большим сечением фотопоглощения гамма-излучения. Отсутствие гигроскопичности и высокая пластичность, обеспечивающая лёгкость в его механической обработке, а значит способность изготовления образца самых разнообразных форм и размеров - являются преимуществами над кристаллом NaI-Tl. Однако некорректированный световой выход меньше чем у NaI-Tl.CsI-Na немного лишь уступает по свойствам CsI-Tl, его энергетическое разрешение на 3-5% хуже, но спектр люминесценции значительно лучше согласуется со спектральной чувствительностью фотокатода ФЭУ CsI активированного Na, а не Tl.[2, 3].

Гамма-спектрометр необходим для поиска месторождений радиоактивных элементов в геологии, в радиационной безопасности для регистрации радиационного фона, а также для иных научных и промышленных задач. Сложность и самые важные критерии в создании - малый объём, вес и цена. Имеются подобные отечественные аналоги [4,5],но так как промышленные спектрометры созданы выполнять большой спектр задач, в которых для надёжности используется крепкий корпус, а для большей пропускной способности - большее сечение кристалла, а значит и больший вес. Итак, в данной работе будет представлено описание конструкции, архитектуры и приведены снятые характеристики созданного портативного гамма-спектрометра.

1. Методика эксперимента

Характеристики используемого в работе кристалла NaI-Tl, CsI-Tlи CsI-Nабыли измерены на установке, представленной на рис.1. Все электронные устройства, которые следуют за детектором, необходимы для обеспечения точного представления амплитудно-импульсного спектра и выделения из этого спектра требуемой информации об энергии и интенсивности гамма-излучения.

После детектора сигнал попадает в предусилитель — формирователь импульса фактически для основного спектрометрического усилителя, затем сигнал усиливается и приобретает форму, подходящую для регистрации МКА (многоканального анализатора - программа для снятия и последующего анализа сигналов плата "Аспект" АЦП-8К-В2). МКА оцифровывает спектр и строит амплитудный спектр импульсов.

Амплитудные спектры импульсов строились для кристаллов NaI-Tl, CsI-Tlи CsI-Nасисточниками гамма-излучения 226 Ra, 241 Am, 137 Cs.

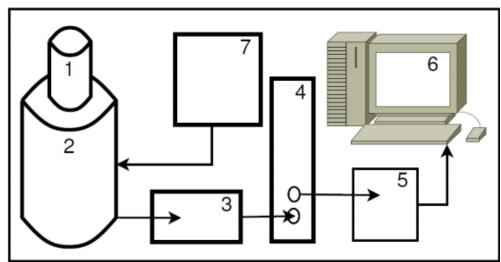


Рис.1. Установка для измерения амплитудных спектров импульсов (1 - сцинтиллятор; 2 - ФЭУ-Enterprises 9814QSB, 3 - предусилитель, 4 - спектрометрический усилитель Ortec 570, 5 - высокоточный АЦП «Аспект» АЦП-8К-В2, 6 - персональный компьютер; 7 - блок питания ФЭУ

1. Экспериментальные результаты

По амплитудным спектрам импульсов рис.2. находятся энергетическое разрешение пика 662КэВ (табл. 1) и оценивается его величина, чем оно меньше, тем выше разрешающая способность сцинтиллятора, тем точнее можно разделить два пика с близкими энергиями. Затем поэтому спектру сравниваются значения светового выхода с данными в литературе[4] кристаллов CsI-Tl, CsI-Na по пикам полного поглощения 662КэВ и 32КэВ (табл. 2), в результате проводимого эксперимента - значения светового выхода очень близки к данным в литературе.

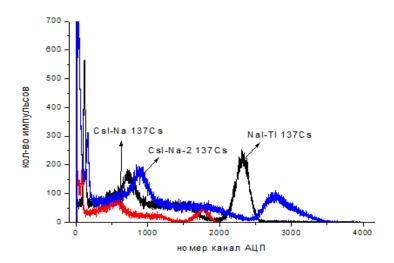


Рис.2. Спектр излучения сцинтилляторов CsI-Na двух образцов и NaI-Tl от источника излучения $^{137}\mathrm{Cs}$

Таблица 1 Экспериментальные значения энергетического разрешения и световыхода кристаллов NaI-Tl и CsI-Na - двух видов от источника излучения ¹³⁷Cs

Сцинтиллятор	R , % для пика 662КэВ	Световыход , фотон/МэВ по пику 662КэВ
NaI-Tl	9,09	40000
CsI-Na-1	10,3	30497
CsI-Na-2	16,4	47767

Таблица 2 Экспериментальные значения энергетического разрешения кристаллов CsI-Tl, CsI-Na с источниками излучения 226 Ra, 137 Cs, 241 Am

	R, %	R, %	R, %
	226Ra	137Cs	241Am
CsI-Tl	9,45	7,37	2,22
CsI-Na	10,6	9,56	2,01

Была измерена зависимость положения пика (относительного светового выхода) от энергии каждого кристалла, далее нормированная на относительный световой выход сцин-

тиллятора при поглощённой энергии 609КэВ и тем самым получена кривая непропорциональности сцинтиллятора рис.3. Для пропорционального сцинтиллятора она будет прямой, параллельной оси абсцисс с ординатой равной единице, в нашем случае она близка к пропорциональному детектору. Эта кривая сцинтиллятора показывает при каких энергиях отклик сцинтилляционного детекторабудет не прямо пропорционален энергии. Соответственно мы можем определить по этому графику в какой области наш детекторявляется пропорциональным в области от 200 КэВ до 1МэВ.

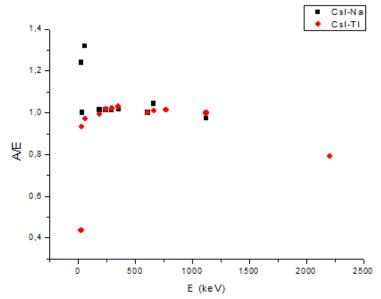


Рис.3. Кривая непропорциональности сцинтилляторов CsI-Na и CsI-Tl

2. Разработка и создание гамма-спектрометра

В работе был разработан прототип переносного гамма-спектрометра. Он состоит из:

- 1. сцинтиллятор в работе используется NaI-Tl или CsI-Tl. В спектре свечения кристаллов NaI-Tlнаблюдается полоса с максимумом в области 420 нм, свечение кристаллов CsI-Tlнаблюдается в области 550 нм. Исследуемый образец кристалла, обверачивается слоями тефлоновой, отражающей УФ-свет ленты РТFE и помещается непосредственно на окно ФЭУ. Для лучшего оптического контакта между окном ФЭУ и сцинтиллятором наносится вазелиновое масло.
- $2.~\Phi \Im V$ -176~ с прозрачными сурьмяно-калиево-натриево-цезиевым фотокатодом со спектральной характеристикой в диапазоне длин волн 300-850нм, имеет 12 диноднуюумно-жительную систему
- 3. блок питания для ФЭУ высоковольтный источник питания HAMAMATSU серии С4900, обладающим хорошей производительностью, мало потребляет энергии, лёгкий, компактный, с низким уровнем электромагнитных помех
- 4. ∂ елителя напряжения работает в импульсном режиме, величина сопротивлений делителя R1=1MOM, R2-R12=250кОM, R13=100кОM, общее сопротивлениена выходепримерно 4,5 МОм
- 5. модуль повышения напряжения с 5В до 15В на основе микросхемы МТ3608, где МТ3608 генератор (работает на частоте около 1,5МГц), также являющийся силовым транзистором, подстроечный многооборотный резистор с сопротивлением 100кОм, предназначен для регулировки выходного напряжения. При тестировании максимальный выходной 1-1,2А; входное напряжение от 2,5В; максимальное выходное напряжение 28В;
- 6. усилитель роль усилителя выполняет эмиттерный повторитель, коэффициент усиления по напряжению в результате эксперимента равен 1. Рис. 3. за основу взята схема платы

Theremino, но в данном случае за счет использования блока питания HAMAMATSU можно уменьшить сопротивления делителя ФЭУ со 100 MoM до 4,5MoM

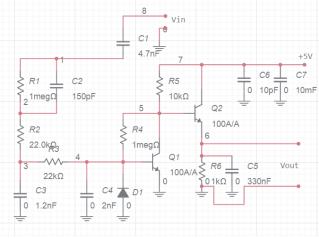


Рис.4. Усилитель

7. *звуковая карта* (АЦП) предназначена для выделения нужной информации из спектра об энергии и интенсивности гамма-излучения, используется модель фирмы VBESTLIFE



Рис.5. Схема гамма-спектрометра

Схемы плат всех компонентов сконструированы в программе DipTrace.

ФЭУ-176 используется в данной работе для регистрации гамма-излучения сцинтилляционным методом, световой выход NaI-Tl - 40000 фотонов/МэВ. Использование этого типа ФЭУ оправдано, потому что он имеет высокую чувствительность в области 500-850 нм, что делает его более совместимым со сцинтиллятором CsI-Tl, в отличие от обычных ФЭУ с мультищелочным катодом, а также невысокую цену в сравнении с аналогами Hamamtsu. Для сцинтилляционного детекторов предусилитель необходим - он улучшает характеристики сигнала с фотодетектора, но в данной установке нет каскада из предусилителя и ОУ, также из-за низкого качества АЦП, плохого согласования выхода с ФЭУ и входа звуковой карты характеристики полученного сигнала хуже, а именно энергетическое разрешение NaI-Tlпо пику 662кэВ рис.6. немного хуже (примерно 10,4%), чем на стационарной установке приведённой выше на рис.1. (примерно 9%) с которой снимали измерения.

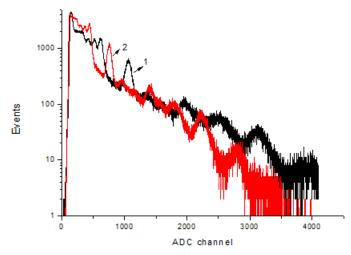


Рис.б. Амплитудный спектр импульсов, измеренныйсозданным в данной работе гаммаспектромтром, кристаллов NaI-Tl (кривая 1) и CsI-Tl (кривая 2) при возбуждении гамма-источником 226Ra

На рис.7. показана форма сигнала, который поступает на компьютер со звуковой карты от сцинтилляционного детектора, для его обработки - выделения пиков из зашумлённого сигнала, использовался алгоритм [5]. На рисунке показаны кривые до обработки, форма базовой линии, рассчитанной медианным фильтром (он был выбран так как он хорошо восстанавливает исходный сигнал) с окном размером 31 точка и сигнал после вычитания базовой линии и ресемплинга (повышения частоты дискретизации) с входных 48 кГц до 96 кГц.

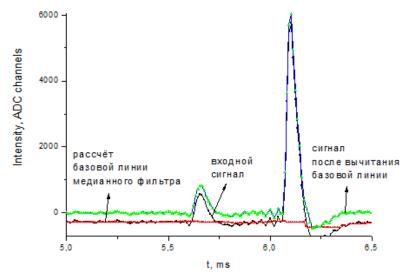


Рис.7. Сигнал, поступающий на компьютер с АЦП

Вывод:

Созданный нами портативный гамма-спектрометр обладает неплохой производительностью, имеет характеристики не сильно отличающиеся от тех, что были получены на стационарной установке. Используемый в работе фотоприёмник совместим также с CsI-Tl. Этот гамма-спектрометр можно применять в качестве оборудования для первичных измерений фонового излучения (фона), вызванного радиоактивными веществами и космическим излучением, в учебных целях и т.д. созданный в работе гамма-спектрометр удовлетворяет требованиям и является лучшей альтернативой.

Библиографический список

- **1.** Кошице Г. Состояние и перспективы развития сцинтилляционных детекторов/ Г.Кошице- Издво Чехословацкая комиссии по атомной энергиив Центре ядерной информации, Прага 5 Збраслав, 1977.
- **2.** ШендрикР.Ю. Введение в физику сцинтилляторов-1/Р.Ю.Шендрик Иркутск: Изд-во ИГУ, 2013. 105с.
 - 3. http://scintillator.lbl.gov/
 - 4. http://aspect.dubna.ru/new/page.php?page=367
 - **5.** http://www.parsek.ru/ru/
- 6. Scholkmann F., Boss J., Wolf M. An Efficient Algorithm for Automatic Peak Detection in Noisy Periodic and Quasi-Periodic Signals/F. Scholkmann Publishing Biomedical Optics Research Laboratory, Division of Neonatology, University HospitalZurich, 8091 Zurich, Switzerland, 2012.



УДК 549:53:553.32

Т. Н. Мороз^{^1}, Н. А. Пальчик^{^2}, Л. В.Мирошниченко^{^3}, В. П. Артамонов^{^4}, С. В. Горяйнов^{^5}

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МАРГАНЦЕВЫХ МИНЕРАЛОВ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФРАКТОМЕТРИИ*

Аннотация. Комплексом физико-химических методов анализа изучены марганцевые минералы из различных месторождений России, Австралии, Болгарии. Определены химический и минеральный состав, структурные особенности силикатов, карбонатов, оксидов марганца.

Ключевые слова: марганцевые минералы, родонит, инфракрасная, Рамановская спектроскопия, дифрактометрия.

Об авторах:

^1 Научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, moroz@igm.nsc.ru.

^2 Кандидат геол.-мин. наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, <u>nadezhda@igm.nsc.ru</u>.

^3 Научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, lv_mirosh@igm.nsc.ru.

^{^4} Студент геофака НГУ, лаборант, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, vaprobass@gmail.com.

^{^5} Кандидат физ-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск svg@igm.nsc.ru.

T. N. Moroz, N. A.Palchik., L. V. Miroshnichenko, V. P. Artamonov, S. V. Goryainov

THE CRYSTAL CHEMICAL PECULIARITY OF MANGANESE MINERALS: VIBRATIONAL SPECTROSCOPY AND X-RAY DIFFRACTION DATA

^{*} Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-0017.

Abstract. The manganese minerals from different deposits of Russia, Bulgaria and Australia studied by infrared, Raman spectroscopy and X-ray powder diffraction. Mineral associations, structural features of silicates, carbonates, Mn oxides have been determined.

Keywords: manganese minerals, rhodonite, infrared, Raman spectroscopy, X-ray diffraction.

Введение

Минералы марганцевых и железомарганцевых руд объединяет широкий спектр природных образований, иногда резко отличающихся по условиям размещения, геологическим обстановкам, их строению. Для создания более полной картины процессов их минерализации исследуются руды разных районов континентов, океанов, морей и озер [1-2]. Одним из минералов марганца является родонит, цветовой контраст и многообразие рисунка которого, благодаря марганцевым оксидам, делает этот материал интересным для ювелиров. Для рационального использования сырья, разработки оптимальных способов его подготовки к использованию необходимо иметь полное представление о вещественном составе марганцевых руд. Диагностика многих марганцевых минералов представляет значительные трудности. Это обусловлено их тонкозернистостью, дисперсностью, склонностью к образованию тонких смесей и структурных сростков [2]. Некоторые минералы имеют близкие структуры, которые не различаются по рентгенографическим данным, но их отличительные физические свойства и использование комплекса методов исследования во многом определяют степень информативности полученных результатов [3, 4]. Методы колебательной инфракрасной (ИК) и комбинационного рассеяния (КР) спектроскопии позволяют устранить неоднозначность при определении «паспортной» характеристики минералов - пространственной группы (пр. гр.) среди групп с едиными законами дифракционного погасания [5]. Присутствие определенного минерала в железо - марганцевых образованиях подтверждается только комплексным изучением методами дифрактометрии, ИК спектроскопии в сочетании с термической обработкой. В работах по изучению морских и озерных донных осадков нами была показана зависимость характера минеральных ассоциаций, структурных особенностей и свойств минералов от условий формирования минерального вещества [6, 7].

В настоящей работе исследованы кристаллохимические особенности марганцевых минералов разного генезиса дополняющими друг друга методами: при изучении ближнего структурного порядка — это метод ИК спектроскопии, среднего и дальнего порядка — КР (Рамановская) спектроскопия, при изучении дальнего порядка наиболее информативна дифрактометрия.

1. Материалы и методы

Изучены образцы родонита из различных месторождений России (Седельниковское, Урал, Енисейский кряж, Большегремячинское проявление), Австралии (Брокен Хилл), Болгарии (Центральные Родопы) [6].

Рамановские (КР) спектры регистрировались на спектрометре LabRam HR800 фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием линии 514.5 нм Ar+ лазера при комнатной температуре. Инфракрасные спектры записывались в диапазоне от 370 до 4000 см $^{-1}$ на Фурьеспектрометре VERTEX 70 FT IR фирмы Брукер в режиме поглощения со спектральным разрешением 2 см $^{-1}$. Образцы готовились методом прессования таблеток с спектрально чистым KBr. Рентгеновские исследования проводились на порошковом дифрактометре ARL X'TRA фирмы "Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL", Швейцария, 4 (излучение Cu $K\alpha$).

Инструментальные исследования проведены в «ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН».

2. Результаты и обсуждение

Родонит, $(Mn,Fe,Ca)_5[Si_5O_{15}]$ относится к семейству пироксеноидов и кристаллизуется в триклинной сингонии. В основе его структуры лежат сложные цепочки из пятичленных звеньев SiO_4 тетраэдров. Разные кристаллические системы характеризуются определенным чис-

1959 по 1971 г. от-

сюда добыли 197,4

тыс. тон марганцевых

руд и 64 389 тонн ме-

Среднее содержание

марганца.

варьирует

талла

марганца

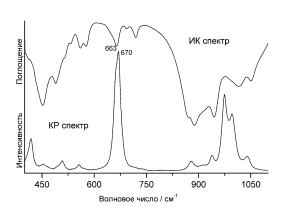


Рис. 1. ИК и КР спектры родонита из Австралии

предпочтении для этого минерала пр. гр. Сі.

Тонкозернистость, дисперсность, склонностью к образованию тонких смесей и структурных сростков, наличие большого количества микроэлементов в образцах ЖМО из донных отложений озера Миассово, Урал [7], Охотского, Берингова морей [3, 4, 8] не позволили использовать Рамановскоую (КР) спектроскопию для диагностики структурных особенностей Мп минералов из-за большого люминесцентного фона, тогда как этот метод был успешно применен при изучении образцов из Болгарии (Центральные Родопы) [6]. Родониты были отобраны из выветренной зоны скарнового свинец-цинкового месторождения «Еньовче», которое находится в Неделинском рудном поле в Центральных Родопах. Главные минералы в рудах: пиролюзит, псиломелан и марганцевый кальцит. В период с

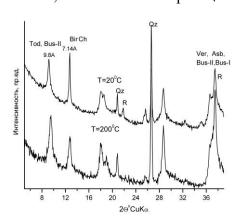


Рис. 3. Дифрактограммы черной части родонита из Болгарии. Исходный образец (верхняя кривая) и отожженный (нижняя кривая) Австралии (4)

лом дифракционных групп с количеством пр. гр. от 1 до 5 с едиными законами дифракционного погасания, точечная симметрия которых позволяет различить их по ИК и КР спектрами. Для двух пр. гр. триклинной системы С₁ и С_i вопрос однозначного выбора пр. гр. также может быть решен с помощью спектроскопических методов. Для пр. гр. С₁ все А колебания, активные в ИК спектрах, активны и в КР, тогда как для С_i активные в ИК спектрах А_u колебания неактивны в КР и наоброт, активные в КР А_g колебания неактивны в ИК [5]. Для уточнения пр. гр. были отобраны наиболее беспримесные образцы родонита. Сравнение ИК и КР спектров (рис. 1) не выявило совпадающих волновых чисел образца родонита, что говорит о Сi.

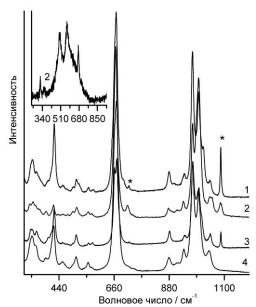


Рис. 2. КР спектры родонита Урала (1, 3), Болгарии (2) и Австралии (4).
* - родохрозит (1, 3), кутногорит (2).
На вставке – КР спектр вернадита, коронадита, тодорокита

от 31,0 до 36,1 % [9]. Здесь находится самое представительное месторождение родонита в Болгарии, перспективное для добычи материала для декоративных целей. Микро-КР спектры родонита с примесью кутногорита розовой

и черной части образцов из этого месторождения приведены на рис. 2 (кривая 2) и вставка, соответственно. В микро-КР спектрах родонита из разных месторождений зафиксирована примесь родохрозита (рис. 1, кривые 1, 3) и кутногорита (кривая 2). В микро-КР спектрах раз-

ных точек образцов Енисейского кряжа идентифицированы донпикорит, $(Mn,Mg)MgSi_2O_6$, и спессартин, $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$. Родонит в этих образцах составляет менее 40%, основными Mn минералами являются донпикорит и гранат — спессартин Идентификация тодорокита — Mn оксида с каркасной структурой, методом дифрактометрии среди других 9.6Å минералов затруднена. Для черного образца наличие тодорокита подтверждает его KP спектр (рис. 2, вставка). Один из австралийских образцов по данным KP спектроскопии оказался бустамитом, $(Mn,Ca)_3Si_3O_9$ — довольно редким марганцевым силикатом.

По данным порошковой дифрактометрии при изучении образцов из Болгарии в розовой их части помимо родонита присутствуют рентгеноаморфная фаза и примеси кварца, бустамита, магнетита, йохансенита. ИК спектры показали для розового образца помимо родонита наличие бустамита, кварца и карбоната. В черной части образца зафиксированы 9.6–10Å Мп минералы: тодорокит, бузерит-II, 2.45Å вернадит, 7.14Å бернессит, примеси асболана, голландита, рамсделлита, романешита, халькофанита, криптомелана (рис. 3). После отжига при 200°С структуры тодорокита и/или бузерита II сохраняются (рис. 3 – нижняя кривая). Сдвиг рефлекса от 9.7 до 9.3Å при температурном воздействии обусловлен частичным удалением слабо связанной воды в структуре.

Австралийские образцы были представлены монокристаллами родонита и бустамита. В образцах Енисейского кряжа идентифицированы помимо родонита донпикорит и спессартин. Родониты Седельниковского, выработанного и захороненного в настоящее время месторождения Урал, в микрошкале ассоциировали с родохрозитом.

Заключение

Проведенные с помощью комплекса физико-химических методов исследования позволили определить минеральный состав, идентифицировать силикаты, марганцевые и железомарганцевые карбонаты. Методами КР и ИК спектроскопии уточнена пространственная группа родонита. Эти методы позволили устранить неоднозначность среди групп с едиными законами дифракционного погасания. Выявлены минеральные ассоциации, характерные для образцов из разных месторождений, различные по минеральному составу оксиды марганца, в том числе 9,6-10Å Мп-минералы.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам Минералогического музея ИГМ СО РАН за ряд предоставленных образцов.

Библиографический список

- 1. Батурин Г. Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана / Г. Н. Батурин. М. : Наука, 1986. 340 с.
 - 2. Supriya R. Manganese Deposits / R. Supriya. London-New York. : Academ Press, 1986. 519 p.
- 3. Пальчик Н. А. Физико-химический анализ природных и синтетических Мn минералов / Н. А. Пальчик, Т. Н. Григорьева, Т. Н. Мороз // Журнал неорганической химии. -2013. Т. -58. № -2013. Т. -100 С. -100 С
- 4. Пальчик Н. А. Методы дифрактометрии, колебательной, Мессбауровской спектроскопии и рентгено флуоресцентного анализа для изучения слоистых минералов / Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз, Т. Н. Григорьева, П. А. Солотчин, Л. В. Мирошниченко // Вопросы Естествознания. 2015. № 2 (6). С. 57–63.
- 5. Мороз Т. Н. Однозначность в определении пространственной группы симметрии методами колебательной спектроскопии / Т. Н. Мороз, Н. А. Пальчик // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 780–783.
- 6. Moroz T. N. Manganese minerals from the Pozharite locality, Central Rhodopes, Bulgaria / T. N. Moroz, N. A. Palchik, T. N. Grigorieva, S.V. Goryainov, S. Entcheva // Proceedings 11th Intern. Confer. Raman Spectroscopy and its Applications to Geological, Planetary, and Archeological Sciences. 2014. P. 53–54. http://www.hou.usra.edu/meetings/georaman2014/pdf/5072.pdf
- 7. Вализер П. М. О находках железо-марганцевых конкреций в пресноводных озерах Ильменского заповедника / П. М. Вализер, Е. П. Щербакова, Т. Н. Мороз, А. С. Никандров, С. Н. Никандров // Вестник института геологии Коми НЦ УрО РАН. -2012. -№ 12. С. 17–19.
- 8. Мороз Т. Н. Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения марганцевых минералов из морских и озерных донных отложений / Т. Н. Мороз, Н. А. Пальчик, А. В. Дарьин, Т. Н. Григорьева // Изв. РАН. Серия физическая. -2013. Т. 77. № 2. С. 216 -219.
- 9. Милев В. Добитите руди в Болгария в 1878-1995г.г. / В. Милев, В. Станев. София : Земя-93, 1996. 198 с.

УДК 581.52:543.552.054.1

Самойленко Г.Ю., Бондаревич Е.А., Коцюржинская Н.Н.

МОНИТОРИНГ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ЗА-ГРЯЗНЕНИЯ УРБАНИЗИРОВАННОЙ ТЕРРИТОРИИ (НА ПРИМЕРЕ Г.ЧИТА)

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, тяжелые металлы, почва, лекарственные растения, коэффициент техногенной концентрации, коэффициент накопления.

Об авторах:

Самойленко Галина Юрьевна, ассистент кафедры химии и биохимии ФГБОУ ВО ЧГМА, г. Чита, g.s.311278@mail.ru

Бондаревич Евгений Александрович, к.б.н., доцент кафедры химии и биохимии ФГБОУ ВО ЧГМА,г. Чита, bondarevich84@mail.ru

Коцюржинская Наталья Николаевна, к.б.н., доцент, заведующая кафедры химии и биохимии $\Phi \Gamma F O V B O V F M A$, г. Чита, nata_nik_k@mail.ru

G.Yu. Samoilenko, E.A. Bondarevich, N.N. Kotsurzhinskaya

ASSESSMENT OF SOIL CONTAMINATION THE CITY OF CHITA

Abstract: the soils of the studied area are characterized by a high value of the total pollution index (Z_c) heavy metals. It was found that the investigated types of plants is quite strongly developed protective mechanisms of the root systems. The exception was the types of P. tanacetifolia and P. myriophylla, in which lead values of P and P indicators of the coefficient of technogenic concentration P (P).

Key words: voltammetry, heavy metals, soil, plants medicinal, the coefficient of technogenic concentration.

Введение

Почва является важнейшим элементом городской экосистемы и определяет многие ее особенности. Накопление тяжелых металлов в природной среде происходит высокими темпами, и они являются наиболее частыми компонентами антропогенных химических ассоциаций [1]. При оценке экологического состояния почв города рекомендуется использовать в качестве дополнительного критерия подвижность металлов. Учет распределения подвижных форм в почве крайне необходим. Они составляют запас химических элементов, способных переходить из твердых фаз в почвенные растворы и поглощаться живыми организмами, то есть являются наиболее активными компонентами питания и загрязнения [2]. Поэтому одним из критериев оценки степени техногенной трансформации окружающей среды является изучение содержания и миграции тяжелых металлов в системе «почва-растение» [4]. Чрезмерное накопление поллютантов может оказаться причиной новых техногенных аномалий. В почвенном покрове природной зоны, где расположен город Чита, встречаются черноземные, болотные, луговоболотные, кислые или слабокислые серые лесные почвы, иногда дерновые слабооподзоленные [3]. В городе сформирована устойчивая природно-антропогенная территория с определенным содержанием тяжелых металлов. В настоящее время достаточно изу-

чен характер загрязнения городских территорий. Значительно меньше внимания уделялось проблеме накопления и миграции химических элементов.

В связи с этим, цель работы заключалась в определении степени загрязнения почв г. Читы, используя расчет коэффициентов техногенной концентрации Zn, Cd, Pb, Cu и их накопления в лекарственных растениях.

1. Материалы и методы

Пробы почв и растения отбирали согласно общепринятым методикам в июне 2015 – 2016 гг. [5]. Почвенные образцы были взяты из корнеобитаемого слоя (0-15 см). Для определения подвижных форм тяжелых металлов почву высушивали до воздушно-сухого состояния и извлекали вытяжки ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН=4,8 (соотношение проба : раствор – 1:10).Полученные вытяжки выпаривали в камере печи при температуре 160-180 °С до сухого остатка. Перед анализом золу растворяли в концентрированной муравьиной кислоте.

Корневища растений высушивали на воздухе и мелко измельчали. Навеску пробы высушивали в выпариватели печи при температуре 150-350 °C, после чего озоляли с добавлением концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета без угольных включений. Перед анализом золу растворяли в концентрированной муравьиной кислоте.

Определение подвижных форм тяжелых металлов в почве и золе растений определяли методом инвесионной вольтамперометрии на анализаторе «TA-Lab».

Для исследования были выбраны участки в окрестностях города Читы: пункт 1 — восточный склон горы Титовская сопка (урочище «Сухотино»), вблизи промзоны; пункт 2 — верхняя остепненная часть склона восточной экспозиции возле спортивной базы «Орбита»; пункт 3 — верхняя часть остепненного склона западной экспозиции возле спортивной базы «Орбита»; пункт 4 — мкр. Сосновый бор, вблизи объездной автомагистрали. Фоновым участком была выбрана территория дачного кооператива в поселке Александровка (Читинский район). Коэффициент накопления рассчитывался по содержанию тяжелых металлов в подземных органах (корнях и корневищах) следующих видов дикорастущих травянистых лекарственных растений: лапчатка пижмолистная — *Potentilla tanacetifolia* Willd. ex Schltdl. (Rosaceae), стеллера карликовая — *Stellera chamaejasme* L. (Thymelaeaceae), остролодочник тысячелистный — *Oxytropis myriophylla* (Pall.) DC. (Fabaceae) и полынь Гмелина — *Artemisia gmelinii* Weber ex Stechm. (Asteraceae).

Для оценки интенсивности и степени опасности загрязнения почвы химическими веществами, был рассчитан коэффициент техногенной концентрации элемента (K_c), полученный отношением концентрации элемента в исследуемой почве к концентрации элемента в фоновой почве, общая формула имеет вид: $K_c = \frac{K_{06\text{III}_c}}{K_{\phi0H}}$. Расчет суммарного показателя загрязнения (Z_c)

проводили, согласно формуле: $Z_c = \Sigma n K_c - (n-i)$, где i=1. Корневое поступление элементов из почвы определяли с помощью коэффициента накопления (K_H), который выражает отношение содержания элемента в корнях к таковому в почве: $K_H = \frac{K_{\text{корни}}}{K_{\text{почва}}}$ [4].

Полученные данные обрабатывались общепринятыми методами статистического анализа с использованием среднестатистической ошибки среднего в трехкратных повторностях.

2. Результаты и обсуждения

Важным показателем загрязнения почв тяжелыми металлами является содержание их подвижных форм. Коэффициенты техногенной концентрации (табл. 1) отражают особенности накопления тяжелых металлов в почвах. Опасность загрязнения тем выше, чем больше К_с превышает единицу [4]. Результаты исследований по содержанию ионов тяжелых металлов в почвенных образцах, собранных в июне 2015-2016 гг. были представлены в ранее опубликованных работах [6, 7]. Для выявления динамики накопления микроэлементов был проведен анализ показателей коэффициента накопления (К_с) и загрязнения (Z_с) за два года. Следует отметить, что на территории пункта № 2 коэффициент накопления не превышал единицу для

всех исследуемых тяжелых металлов. В почве пункта N 3 суммарный показатель загрязнения (Z_c) максимален и составил 210,12. Пробы в этом пункте отбирались вблизи автомагистрали,в выбросах которого концентрируются многие тяжелые металлы [3]. На придорожной территории почва содержит кадмий и цинк в сотни и десятки раз больше, чем почвы пунктов N 1, N 2 и N 4, удаленных от автомагистралей.

Таблица 1. Средние коэффициенты техногенной концентрации тяжелых металлов (K_c) и суммарный показатель загрязнения (Z_c) для почв г. Читы (июнь 2015 г.)

Пункты исследо-		Кс						
вания	Zn	Cd	Pb	Cu				
№ 1	1,14	11,22	6,84	2,18	18,38			
№ 2	1,45 · 10-4	0,704	0,081	3,43·10 ⁻³	-			
№ 3	0,54	10,24	7,63	1,62	17,49			
№ 4	0,37	193,8	16,57	1,75	210,12			

В 2016 г наблюдалось значительное уменьшение K_c по кадмию и по свинцу в пунктах 1, 3 и 4; по цинку — только в пункте 3; по меди показатель K_c снизился в почве пункта 1.Увеличение K_c по всем металлам было отмечено на территории пункта 2.На территории пункта 3 —только по меди от 1,62 до 4,32, в пункте 4 — по цинку и меди.

Суммарный показатель загрязнения в изучаемый период во всех почвах оставался высоким. В июне 2016 г. наблюдались изменения в сторону увеличения Z_c в почвах пункта 1 и 3, в почвах пункта 4, наоборот, произошло снижение показателя в 3,72 раза (табл. 1 и 2).

Таблица 2. Средние коэффициенты техногенной концентрации тяжелых металлов (K_c) и суммарный показатель загрязнения (Z_c) для почв г. Читы (июнь 2016 г.)

Пункты исследо-		Z_c			
вания	Zn	Cd	Pb	Cu	
№ 1	0,04	3,09	4,83	1,65	20,64
№ 2	1,47	1,56	4,04	1,3	12,89
№ 3	0,32	1,78	4,43	4,32	27,31
№ 4	4,45	32,6	12,67	2,54	56,54

Согласно полученным данным, почвы исследуемых территорий считаются непригодными для посадки растений, т.к. содержащиеся в них ионы тяжелых металлов легко попадают в подземные и надземные органы произрастающих на них растений. В большей степени это касается лекарственных растений, органы которых используются для приготовления отваров и настоек [8, 9].

С целью оценки риска попадания тяжелых металлов в надземные органы растений, был изучен коэффициент накопления (K_H), который характеризует корневое поступление элементов из почвы (табл. 3 и 4). В 2015 г. в пункте 4 коэффициент техногенной концентрации (K_c) по цинку составлял 0,37, при этом коэффициент накопления (K_H) у *S. chamaejasme* достигал 75,8, сходная тенденция наблюдалась и по свинцу: $K_c - 16,57$, тогда как $K_H - 37,3$. На этом же участке K_C в почве по свинцу был равен 193,8, значение же K_H у *S. chamaejasme* составил 37,3. Аналогичная зависимость по цинку и свинцу для участка № 4 была выявлена у видов *О. myriophylla* и *P. tanacetifolia*. Так, для *О. myriophylla* коэффициент накопления по цинку составлял 54,8, по свинцу — 35,4; у *P. tanacetifolia* по свинцу — 43,5, по меди — 74,7 (табл. 3).Ни по одному из микроэлементов больших показателей K_H не отмечено для *А. gmelinii*, что, вероятно, связано с особенностями биологии вида и условиями периода сбора материалов.

Таблица3.

Среднее значение коэффициента накопления (К_н) тяжелых металлов в травянистых растениях в условиях городской среды (2015 г)

Виды	№ пункта	Металлы				
		Zn	Cd	Pb	Cu	
S. chamaejasme	1	1,23	1,47	2,27	3,3	
	2	4,8	3,5	2,3	1,2	

	3	1,78	1,6	2,75	4,2
	4	75,8	1,96	37,3	1,4
	1	0,43	0,2	1,34	1,21
A.gmelinii	2	6,7	3,5	2,8	1,2
A.gmetinii	3	1,43	1,7	0,54	0,6
	4	9,5	2,5	2,3	0,5
	1	3,5	1,02	6,1	3,8
D ton a patifalia	2	0,3	2,1	0,2	3,4
P.tanacetifolia	3	23,7	0,34	2,0	2,35
	4	2,4	1,3	43,5	74,7
	1	0,82	0,32	1,2	3,35
O annuri ambulla	2	1,05	2,3	0,093	0,53
O.myriophylla	3	2,5	1,6	0,54	0,23
	4	54,8	1,4	35,4	1,5

В 2016 г. отмечены повышенные значения K_H по меди у *A. gmelinii*, собранной на территории пунктов № 2 и № 3(12,3 и 21,3 соответственно). Для *P. tanacetifolia* высокое значение K_H по свинцу для пункта № 4 – 30,4, а по меди в пунктах 2 и 3 – 11,9 и 10,2 соответственно. Для *О. myriophylla* по свинцу K_H достигал 67,7 (пункт 3) (табл. 4).

Таблица-Среднее значение коэффициента накопления тяжелых металлов в травянистых растениях в условиях городской среды (2016 г)

Виды	№ пункта	Коэффициент накопления (Кн) отдельных элементов				
		Zn	Cd	Pb	Cu	
	1	2,86	1,29	2,12	1,47	
C ohamasiaams	2	1,49	0,36	2,1	1,42	
S. chamaejasme	3	0,03	1,08	1,7	0,8	
	4	1,24	1,2	3,1	2,5	
	1	2,15	1,61	1,24	2,34	
A amalinii	2	3,31	1,68	1,34	12,3	
A.gmelinii	3	1.23	0,5	0,43	21,3	
	4	2,13	1,45	2,71	3,4	
	1	4,24	0,08	4,46	2,4	
D tangantifolia	2	2,3	2,3	2,34	11,9	
P.tanacetifolia	3	7,9	1.4	9,8	10,2	
	4	2,5	1,06	30,4	2,24	
	1	1,34	2,3	3,2	0,94	
O manusi ambanlla	2	2,06	1,17	1,1	0,34	
O.myriophylla	3	1,24	0,05	67,7	0,56	
	4	2.3	0,1	2,1	4,76	

Таким образом, полученные данные позволяют сделать выводы о том, что почвы исследуемых территорий характеризуются высоким значением суммарного показателя загрязнения (Z_c) тяжелыми металлами и могут быть отнесены к категории умеренно опасных [3]. Почва пункта 4 особенно отличалась высокими значениями коэффициента техногенной концентрации (K_c) по всем исследуемым металлам, но при этом коэффициент накопления, практически, у всех растений не превышал значения 3. Как показали исследования, поглощение поллютантов осуществляется, главным образом, корневой системой растений. Такое соотношение K_c и K_H , возможно, говорит о том, что у растений хорошо развиты защитные механизмы корневой системы, которые препятствуют избыточному поступлению и накоплению опасных микроэлементов в их тканях. Но следует отметить, что у P. tanacetifolia и O. myriophylla, произрастающих на территории пунктов 4 и 3, соотношение K_c и K_H по свинцу имеет другую зависимость. У этих видов, наоборот, коэффициент накопления в несколько раз превышал значения K_c . Почва пункта 4 испытывает высокую автотранспортную нагрузку. В условиях этой территории свинец является элементом интенсивного поглощения и активно накапливается в корнях P. tanacetifolia и O. myriophylla. Возможно, что поступающие в корни металлы

могут прочно фиксироваться, полностью не проходя в надземную часть. Кроме того, в условиях длительного техногенного загрязнения, могут быть нарушены защитные механизмы корневой системы данных видов.

Библиографический список:

- 1. Янин Е.П. Экологическая геохимия и проблемы биогенной миграции химических элементов 3-го рода / Е.П. Янин // Тр. Биогеохим. лаб «Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы». Т. 24. М.: Наука, 2003. С. 45-47.
- 2. Ильин В.Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение / В.Б. Ильин. Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т почвоведения и агрохимии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012.-C.120-122.
- 3. Багдасарян А.С. Эффективность использования тест-систем при оценке токсичности природных сред// Экология и промышленность России. 2007. С. 44-48.
- 4. Копылова Л.В. Содержание тяжелых металлов в почвах и растениях урбанизированных территорий (Восточное Забайкалье) / Л.В. Копылова, Е.А. Войтюк, О.А. Лескова, Е.П. Якимова.— Чита: ЗабГУ, 2013.— С. 53-57.
- 5. Воронкова И.П. Содержание токсичных микроэлементов в сопряженных средах / И.П. Воронкова, Л.А. Чеснокова // Гигиена и санитария, № 4, 2009. С. 17 19.
- 6. Самойленко Г.Ю., Бондаревич Е.А., Коцюржинская Н.Н. Оценка загрязнения почв г. Читы // Матер. Всеросс. конфер. с междунар. участием «Эволюция биосферы и техногенез», посвященная 35-летию ФГБУН ИПРЭК СО РАН. Чита, 2016. С. 132-135.
- 7. Самойленко Г.Ю., Бондаревич Е.А., Коцюржинская Н.Н. Изучение содержания тяжёлых металлов в почвах и дикорастущих растениях инверсионно-вольтамперометрическим методом / Г.Ю. Самойленко, Е.А. Бондаревич, Н.Н. Коцюржинская // Ученые записки ЗабГУ. Серия Биологические науки. Т.12, №1, 2017. С. 31-39.
- 8. Реутова Н.В. Определение мутагенного потенциала неорганических соединений ряда тяжелых металлов / Н.В. Реутова, Т.В. Реутова, Т.И. Воробьева // Гигиена и санитария, № 5, 2011. C.55-57.
- 9. Чупарина Е.В. Определение металлов Са, Ті, Сr, Мn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ва и Рb в лекарственных растениях методом рентгенофлуоресцентного анализа / Е.В. Чупарина, Т.С. Айсуева, О.И. Жапов, Т.П. Анцупова // Аналитика и контроль. -2008.-T. 12. -C. 2 -10.



УДК 556.06+556.043

А.К. Семинский¹, К.Ж. Семинский^{1,2}

МОНИТОРИНГ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОДЗЕМ-НЫХ ВОД ЮЖНОГО ПРИАНГАРЬЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ РАДИОМЕТ-РИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Аннотация. В статье представлены предварительные результаты анализа данных мониторинга физико-химических параметров водопроявлений в совокупности с информацией о радиоактивности вод и разнородных параметрах окружающей среды. Расчеты осуществлялись с применением методов математической статистики. В результате проведена классификация и группировка изученных водопроявлений, а также исследованных показателей.

Ключевые слова: радон, физико-химические параметры, подземные воды, мониторинг, статистика

Об авторах:

^1 Аспирант, ст. лаборант, Институт земной коры СО РАН, Иркутск, zzzsancheszzz@gmail.com

^2Доктор г.-м. н., зав. лабораторий, Институт земной коры CO PAH, Иркутский научный центр CO PAH, Иркутск, seminsky@crust.irk.ru

A.K. Seminsky, K.Zh. Seminsky

MONITORING PHYSICAL AND CHEMICAL PARAMETERS OF GROUNDWATERS OF SOUTH PRIANGARIA IN CONDUCTING RADIOMETRIC RESEARCH

Annotation: This article presents preliminary results of a statistical analysis of monitoring data of physical and chemical parameters of water manifestations, together with information on the radioactivity of water and heterogeneous environmental parameters. Calculations were carried out using various methods of mathematical statistics. As a result, the classification and grouping of the investigated water manifestations, as well as the fixed indicators, was carried out. **Key words:** radon, groundwater, monitoring, statistics.

Мониторинг радоновой активности подземных вод в современной практике проводится для территорий, отличающихся друг от друга климатическими и геологическими условиями эманирования. Такие исследования преследуют различные цели от поиска радоновых источников для организации здравниц до выявления эманационных предвестников сильных землетрясений [1–3]. Подобные работы начаты и на урбанизированной территории Южного Прибайкалья [4,5], отличающейся повышенной радоновой опасностью [6], и интенсивной сейсмичностью в силу приуроченности к Байкальской рифтовой зоне. Для данной территории получены длинные ряды мониторинга по восьми источникам подземных вод. При этом использовались методы статистического анализа: 1) средних величин (анализ разброса средних, максимальных и минимальных величин изучаемых параметров); 2) индексов (расчет обобщенных относительных показателей, характеризующих изменение уровня радоновой активности во времени); 3) графических изображений (метод условных изображений при помощи графиков, диаграмм и картограмм). С помощью кластерного, корреляционного и Фурье-анализа, фиксируемые величины сгруппированы по степени и характеру связи.

До настоящего времени предметом статистического анализа являлись данные о радиоактивности подземных вод, метеопараметры, показатели сейсмической активности и, в редких случаях, - концентрации некоторых растворенных в воде химических элементов. При этом практически не используются сведения о вариациях концентрации радона в зависимости от физико-химических показателей опробуемых вод.

Поэтому главными задачами исследования были: создание базы данных, включающей информацию о содержании радона и физико-химических параметрах подземных вод; расчет средних значений, и пределов изменчивости изучаемых величин; сопоставление физико-химических показателей подземных вод с параметрами их радоновой активности, и характеристиками окружающей среды (атмосферная температура, давление, влажность, и энергетическим классом сейсмических событий, происходящих в дни отбора проб).

Сеть мониторинга включает восемь источников подземных вод («С1», «С2», «С3», «Худяково», «Никола», «Колхозная», «Авиатор», «Плишкино»), которые территориально находятся в г. Иркутске и на правобережье Иркутского водохранилища. Анализ воды производился два раза в месяц. Измерение радиационной активности осуществлялось с помощью радиометра PPA-01M-03 с пределом погрешности ≈ 30%. Для определения физикохимических параметров воды использовался экспресс-анализатор Hanna HI 98129 Combo определялись: рН (водородный показатель), ЕС (электрическая проводимость), ТDS (жесткость), температура. Замеры дебита источников осуществлялись объемным методом. К анализу также привлекалась информация о метеоусловиях (температуре, давлении, влажности), и энергетическом классе сейсмических событий, произошедших за время отбора проб [7, 8].

Решение первоочередной задачи заключалось в формировании для каждого изучаемого водоисточника рядов измерений (концентрация радона в воде (Q [Бк/л]), температура воды в источнике (Т(ист.) [°С]), водородный показатель (рН [ед. рН]), проводимость (ЕС [µS/см]), жесткость (TDS [Ppm],[°Ж]), атмосферное давление (Ратм [мм. рт. ст.]), влажность

 $(U_{\text{атм}}$ [%]), температура воздуха $(T_{\text{атм}}$ [°C]) и энергетический класс сейсмического события (K)) выстроенных в хронологическом порядке. Таким образом, была сформирована база данных с единой метрологической системой. Далее использовались статистические методы анализа.

В первую очередь было установлено, что по изучаемым физико-химическим характеристикам воды исследуемых источников, относятся к холодным (T(ист.) < 20 °C) и нейтральным (7 < Ph < 11 (предел измерений экспресс Ph-метра – от 1 до 14)). По показателю жесткости вода в источнике «Колхозная» является «очень жесткой» ($\mathfrak{K} \approx 8$), в пункте «Худяково» «мягкой» ($\mathfrak{K} \approx 0.9$). В остальных пунктах мониторинга определяется как «жестковатая». Подобные в качественном отношении различия имеют место и для проводимости подземных вод. Это связано с тем, что рассматриваемые показатели определяются концентрацией солей в растворе.

Анализ рядов данных трехлетнего мониторинга показал, что физико-химические характеристики подземных вод непостоянны. Так, температура воды за период мониторинга в различных пунктах опробования изменялась от 1,7 до 12 °C, т.е. ΔT (ист.) \approx 42,88 % от средней величины в опробуемом источнике. Водородный показатель за тот же период изменялся от 7 до 9,9, Δ pH \approx 10 % от pH_{cp.}(ист.). Показатель проводимости колебался в границах от 43 до 412 μ S/cm, Δ EC \approx 18,52 % от EC_{cp.}(ист.). Жесткость соответствовала уровням от 85 до 833 Ppm, Δ TDS \approx 14,08 % от TDS_{cp.}(ист.). Дебит изменялся от полного отсутствия потока (в котором возможно оценить этот параметр количественно) до 140 л/мин, Δ D \approx 87,82 % от D_{cp}(ист.).

Среди изучаемых величин близкие значения разности (Δ) во времени проявили водородный показатель, а также количественные характеристики проводимости и жесткости. Такая зависимость обуславливается тем, что ионы, определяющие pH, имеют значительное влияние на электропроводимость опробуемого раствора и, как следствие, на показатель жесткости воды. Наибольшие флуктуации были зафиксированы для показателей температуры подземных вод, а так же дебитов опробуемых источников. Такая закономерность, вероятнее всего, связана с особенностями климатической обстановки исследуемого региона. Резко континентальный климат характеризуется значительными сезонными колебаниями атмосферной температуры, которые, в свою очередь, оказывают влияние на температурный режим подземных вод. Кроме того, в регионах, находящихся в пределах поясов резко континентального климата с приблизительно нулевой среднегодовой температурой в зимние месяцы отсутствует питание подземных вод атмосферными осадками, что оказывает влияние на дебит источников.

Флуктуаций изучаемых параметров в пункте опробования «Худяково», представленные в качестве примера (Рис. 1), отражают общие тенденции изменения анализируемых параметров. Следует отметить, что значения изменчивости Δ у всех характеристик превышают погрешности методов измерений, т.е. зафиксированные колебания являются действительными.

Анализ представленных графиков показал, что изучаемые параметры целесообразно разделить на три группы. К первой относятся величины, достигающие своих максимальных значений в теплые месяцы года, когда среднесуточная температура воздуха выше нуля (паводковые периоды). Минимальные значения данных характеристик фиксируются в холодные месяцы (период зимней межени). В эту группу входят показатели атмосферной температуры и влажности, а также температуры воды и дебита водоисточников (Рис. 1–А). Обратная картина наблюдается у параметров второй группы. Максимальные значения здесь отмечаются в зимние месяцы, а минимальные – летом. Вторую группу составляют атмосферное давление, водородный показатель воды и количество растворенного радона (Рис. 1–В). Третью группу формируют характеристики жесткости и проводимости воды исследуемого водопроявления. Отличительной особенностью данной группы параметров является то, что флуктуации показателей не демонстрируют заметной зависимости от периода года, однако графики колебаний во времени проявляют хорошую внутригрупповую сходимость (иногда с небольшим

сдвигом колебаний во времени), что, вероятно, связано с единой природой параметров (Рис. 1–С).

Результаты кластерного анализа показателя радиоактивности (Q) позволили разделить опробуемые водоисточники на три группы (Рис. 2). К первой относятся водопроявления со средней концентрацией радона в воде за период опробования — 15 Бк/л. Вторую группу составляют источники, в которых Q_{cp} находится на уровне 30 Бк/л. Третья группа сформирована водопроявлениями с Q_{cp} — 60 Бк/л. Наиболее тесная межкластерная связь в данном случае наблюдается между второй и третьей группами, что может объясняться отличиями в условиях питания и формирования подземных вод. Согласно предыдущим исследованиям источники из первой группы получают питание, в большей степени, за счет поверхностного стока, тогда как источники, относящиеся ко второй и третьей группам, имеют устойчивую связь с

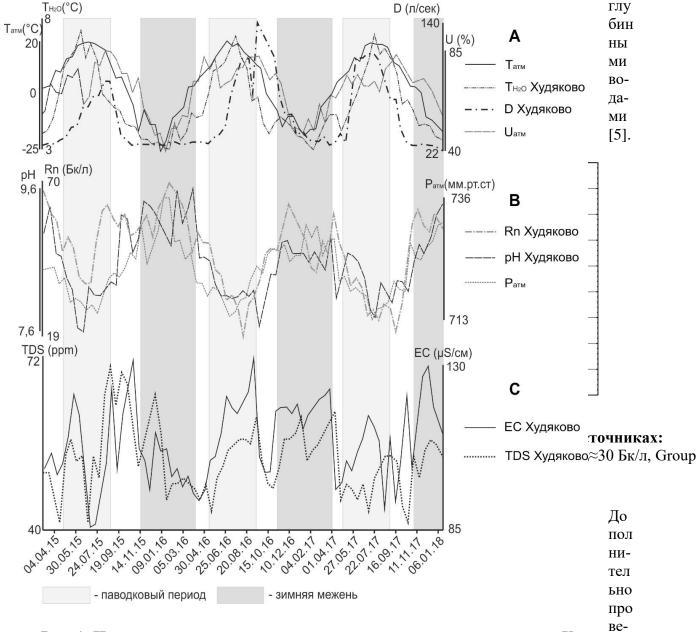


Рис. 1. Изменение изучаемых параметров во времени для источника «Худяково»: A — группа параметров, достигающих максимальных значений в паводковые периоды, B — группа параметров, достигающих максимальных значений в меженные периоды, C — группа параметров, не имеющих зависимости от периода года

ризация всех определяемых для каждого пункта мониторинга параметров позволила прове-

ден

ная

кла

сте

сти разделение по степени зависимости величин друг от друга. Наиболее отчетливо выделяются четыре основных кластера. Первый составляют: параметр Q, для данного источника; атмосферное давление; атмосферная влажность; водородный показатель. Второй кластер формируют показатели температуры воды и атмосферного воздуха. К третьему относятся жесткость и проводимость исследуемого раствора. Четвертый включает в себя энергетический класс сейсмических событий. Наиболее тесная межкластерная связь (Linkage distance) наблюдается между первыми тремя группами, однако для разных пунктов мониторинга имеются отличия. Самая слабая связь фиксируется между четвертым и остальными кластерами. Статистически слабая связь между параметром К и другими рядами данных не означает ее полное отсутствие, т.к. значительные сейсмические события в период мониторинга не происходили.

Результаты корреляционного анализа подтвердили объективность рассматриваемой кластеризации и позволили уточнить, что из первых трех выявленных кластеров наибольшие коэффициенты корреляции наблюдаются между величинами из 1-го и 2-го кластеров. Кроме того, установлено, что параметр Q характеризуется прямой связью с водородным показателем и атмосферным давлением, а так же обратной – с атмосферной температурой, влажностью, дебитом источника и температурой воды. Коэффициенты корреляции между концентрацией растворенного в воде радона и остальными изучаемыми параметрами различны. Наибольшие из них фиксируются между, атмосферным давлением, атмосферной температурой и температурой воды опробуемого источника, что позволяет сделать вывод о существенности влияния вышеперечисленных факторов на радиоактивность подземных вод.

Характер изменчивости всех анализируемых параметров во времени позволил использовать анализ Фурье для разложения кривых мониторинга на простейшие колебания с разными длинами волн. В результате были получены периодограммы для всех изучаемых величин (Рис. 3). Интерпретация его результатов дает возможность разделить выделенные гармоники (с погрешностью до 20 дней) на 4 основные группы: 1-го порядка (период колебания \approx 365 дней), 2-го порядка (\approx 180 дней), 3-го порядка (\approx 126 дней) и 4-го порядка (\approx 30 дней). Колебания с периодом, равным одному году, за небольшими исключениями, достаточно хорошо проявлены для всех изучаемых величин, кроме показателей жесткости и проводимости воды. Колебания 2-го порядка были зафиксированы для физико-химических характеристик (Т(ист.), Ph, EC, TDS) во всех опробуемых источниках. Менее всего гармоника 2-го порядка проявлена в рядах мониторинга атмосферных параметров. Волны с периодом равным 126 дней зафиксированы для рядов мониторинга физико-химических параметров, а также для Spectral analysis: Rn-Hudakovo

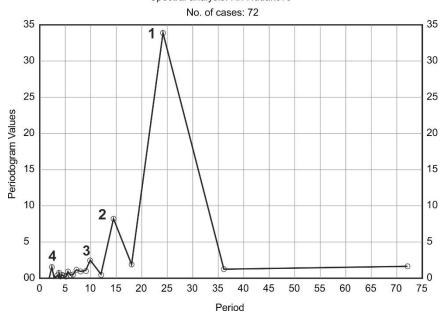


Рис. 3. Периодограмма колебаний радоновой активности во времени для источника

атмосферного давления и энергетического класса землетрясений. Колебание с наименьшим периодом было выявлено для параметров Q большинства источников, а также для атмосферных показателей, но границы ее проявления определены менее достоверно в связи с недостаточной для их уточнения частотой опробования. То, что для каждого порядка гармоник характерна определенная группа параметров, в которых она проявляется, свидетельствует о «защищенности» некоторых величин от воздействия цикличных процессов, оказывающих влияние на остальные кривые.

Выводы

- 1. На основе мониторинга подземных вод Южного Приангарья сформирована база данных опробования, характеризующаяся единой методической и метрологической системами, состоящая из набора параметров (концентрация радона в воде (Q), температура воды в источнике (T(ист.)), водородный показатель (Ph), проводимость (EC), жесткость (TDS), атмосферное давление ($P_{\text{атм}}$), влажность ($U_{\text{атм}}$), температура воздуха ($T_{\text{атм}}$) и энергетический класс сейсмического события (K)), выстроенных в хронологическом порядке.
- 2. По физико-химическим параметрам исследуемые водопроявления, согласно существующим классификациям, относятся к холодным и рН-нейтральным с разной степенью жесткости («жесткая» вода в источнике «Колхозная», «жестковатые» воды в источниках «С1», «С2», «С3», «Плишкино», «Никола», «Авиатор», «мягкая» вода в источнике «Худяково»).
- 3. Анализ рядов мониторинга показал, что изучаемые характеристики непостоянны в пространстве и времени. Показатели разности составили от 10% (ΔpH) до 87,82% (ΔD).
- 4. Способ графических изображений позволил разделить исследуемые величины по степени и характеру зависимости от времени года на три группы: 1-я характеризуется максимальными показателями в летний период (T(uct.), T_{atm} , D(uct.), U_{atm}); 2-я проявляет обратную картину (Q(uct.), Ph (uct.), Path); 3-я не имеет заметной связи с периодом года (EC(uct.), TDS(uct.)).
- 5. Согласно результатам кластерного анализа рядов данных параметра Q, исследуемые источники по средней концентрации радона в воде делятся на три группы: 1-я группа $Q_{cp} \approx 15~\text{Бк/л}$; 2-я группа $Q_{cp} \approx 30~\text{Бк/л}$; 3-я группа $Q_{cp} \approx 60~\text{Бк/л}$. Наиболее тесная межкластерная связь в данном случае наблюдается между второй и третьей группами, что связано, вероятнее всего, с условиями формирования источников (питание за счет глубинных вод).
- 6. По результатам кластеризации параметров, анализируемых для каждого пункта мониторинга, выделено четыре основных группы. Первая включает параметр Q, атмосферное давление, атмосферная влажность и водородный показатель, вторая формируется показателями температуры воды и атмосферного воздуха, третья включает жесткость и электропроводимость, четвертая энергетический класс сейсмических событий.
- 7. Наиболее тесные корреляционные связи фиксируются между параметром Q, атмосферным давлением, атмосферной температурой и температурой воды опробуемого источника, что позволяет судить о существенности влияния вышеперечисленных факторов на радиоактивность подземных вод.
- 8. Согласно результатам Фурье-анализа, выявлено четыре основных вида гармоник: 1-го порядка (365 дней), 2-го порядка (180 дней), 3-го порядка (126 дней) и 4-го порядка (30 дней). Гармоники по-разному представлены в кривых различного типа, что свидетельствует о сложных взаимоотношениях факторов, выявлению которых будут посвящены дальнейшие целенаправленные исследования.

Работа выполнена в рамках Интеграционной программы ИНЦ СО РАН «Фундаментальные исследования и прорывные технологии как основа опережающего развития Байкальского региона и его межрегиональных связей».

Библиографический список

- 1. Kuo, T., Correlating Precursory Declines in Groundwater Radon with Earthquake Magnitude // Groundwater. 2014. V. 52, N. 2, P. 217–224.
- 2. Prasad Y., Prasad G., Gusain G.S., Choubey V.M., Ramola R.C. Seasonal variation on radon emission from soil and water // Indian J. Phys. 2009. V. 83, N. 7, P. 1001-1010.
- 3. Nevinsky I., Tsvetkova T., Nevinskaya E. Measurement of radon in ground waters of the Western Caucasus for seismological application // J. of Environ. Radioactivity. 2015. V. 149, P. 19-35.
- 4. Лопатин М.Н. Вариации концентраций растворенного радона в подземных водах Южного Прибайкалья при подготовке и реализации очагов землетрясений // Строение литосферы и геодинамика: материалы XXVI Всерос. молодежн. конф. Иркутск: Изд-во ИЗК СО РАН, 2015. С. 108–109.
- 5. Семинский А.К. Радон в подземных водах Южного Прибайкалья: результаты мониторинга и прогноз концентраций // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, разведка и разработка месторождений полезных ископаемых. 2017. Т. 40. №4. С. 57-68. DOI: 10.21285/2541-9455-2017-40-4-57-68.
- 6. Максимовский В.А., Решетов В.В., Харламов М.Г. Карта радоноопасности России. Масштаб 1:10000000 / под ред. А.А. Смыслова. М., СПб. 1995.
- 7. Байкальский филиал геофизической службы [электронный ресурс]. Режим доступа: http://seis-bykl.ru/– Основной каталог событий. (Дата обращения: 10.01.2018).
- 8. Расписание погоды Rp5.ru [электронный ресурс]. Режим доступа: http://rp5.ru/ Архив погоды в Иркутске. (Дата обращения: 10.01.2018).

УДК 550.553

В.А. Ситникова

ТРЕНДЫ ВЫСОТНО-ПОЯСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИРОДНЫХ СРЕД НА ТЕРРИТОРИИ Г. ГОРНО-АЛТАЙСКА

Аннотация. Проведено изучение снежного, почвенного и растительного покрова на территории г. Горно-Алтайска. Выяснены основные особенности высотно-поясного распределения эколого-геохимических показателей природных сред. В распределении изученных показателей природных сред проявлена высотно-поясная зональность, обусловленная прошлым и, частично, текущим загрязнением воздушного бассейна во время смогообразования.

Ключевые слова: Горно-Алтайск, снежный, почвенный и растительный покров, элементный состав, особенности распределения, загрязнение, индикаторы.

Об авторах:

Аспирант Горно-Алтайского государственного университета, г. Горно-Алтайск, valya_90_well@mail.ru

V.A. Sitnikova

TRENDS IN ALTITUDINAL DISTRIBUTION OF ECOLOGY-GEOCHEMICAL INDICATORS OF ENVIRONMENT IN THE AREA OF GORNO-ALTAYSK

Abstract. The study of snow, soil and vegetation cover in the city of Gorno-Altaisk was conducted. The main features of the altitude-zone distribution of ecological and geochemical parameters of natural environments were clarified. Altitude-zone zone, due to the past and, in part, the current pollution of the air basin during the formation of smoke is manifested in the distribution of the studied indicators of natural environments.

Keywords: Gorno-Altaisk, snow, soil and vegetation cover, elemental composition, distribution peculiarities, pollution, indicators.

Введение

Промышленно-селитебные территории являются одними из значимых источников воздействия на природные комплексы. Для большинства из них характерно повышенное и высокое разноплановое загрязнение компонентов окружающей среды – атмосферного воздуха,

почвенно-растительного покрова, природных вод. Основными источниками этого загрязнения являются выбросы твердых и газообразных загрязняющих веществ промышленными предприятиями и транспортом.

Административный центр Республики Алтай – г. Горно-Алтайск расположен в низкогорной расчлененной местности, в долине малой р. Майма (правый приток р. Катунь). Абсолютные отметки его застроенной территории составляют 270-500 м (в среднем 300-350 м). Ведущими видами хозяйственной деятельности являются: выпуск продуктов питания, производство стройматериалов, оказание коммунальных, транспортных и прочих услуг, строительство, садоводство. Крупные и средние промышленные предприятия в черте города отсутствуют. Основные источники негативного воздействия на окружающую среду представлены многочисленными малыми котельными (около 100 ед.) и автотранспортом (30 тыс.ед.) [1].

Геоэкологическая ситуация на территории г. Горно-Алтайска являлась предметом изучения и мониторинга разных организаций. До 2008 г. из-за выбросов многочисленных угольных котельных и частого образования в зимний период воздушных инверсий, приводящих к смогообразованию, основная часть города характеризовалась средним, а ее центр — высоким уровнем загрязнения снежного покрова. В связи с недостаточной проветриваемостью воздушного бассейна города, уноса и рассеивания выбросов практически не происходит, что приводит к накоплению в почвенном покрове загрязняющих веществ, присутствующих в выбросах котельных [2].

В последние десять лет, после перевода основных котельных города на природный газ, экологическая обстановка, в том числе состояние воздушного бассейна, заметно улучшилась. В 2014-2017 гг. Алтайским региональным институтом экологии с участием автора была проведена комплексная оценка экологического состояния компонентов окружающей среды, включающая изучение особенностей поясно-высотного распределения эколого-геохимических показателей снежного, почвенного и растительного покрова в пределах города и на сопредельной с ним условно фоновой территории.

2. Методика исследования

Экспедиционные работы включали проведение необходимых замеров (измерений) и отбор проб и образцов на временных пунктах наблюдения. Полевое и лабораторное изучение природных сред проведено по комплексу показателей их геоэкологического состояния: запыленность и химический состав фаз снежного покрова, физико-химические свойства и микроэлементный (МЭ) состав почв, биофизические показатели и элементный состав древесных видов и др. (табл. 1).

Комплекс определенных (измеренных) показателей природных сред

Таблица 1

Снежный покров					
Общий химический состав	Элементный состав фаз	Физико-химические свойства	Другие показа		
Катионно-анионный состав	Содержание 50 МЭ	рН, Ећ, электропроводимость	Запыленность		

Оощии химический состав (элемен		элементный состав фа	as	Физико-химические	своиства	другие показатели
Катионно-анионный состав Содержание:		Содержание 50 МЭ		pH, Eh, электропрово	димость	Запыленность
Почвы						
Элементный состав	Элементный состав Физико-химические свой			свойства	Радиолог	ические показатели
Содержание 33 МЭ	Содержание 33 МЭ рН, МВ, ЕП, карбонатность, гумус, физический песок ЕРН (ТРН)					(I)
Показатели древесных видов						
Элементный состав		Таксационные		Морфометрические		иофизические
Содержание 28 МЭ	Состоян	ие, радиальный прирос	ст	Асимметрия листьев	Темпера	атура, влажность

MB – магнитная восприимчивость, ЕП – емкость поглощения, ЕРН (ТРН) – естественные (техногенные) радионуклиды

Всего на городской территории было изучено 68 проб снега, 32 пробы почв, по 31 дереву березы повислой (*Betula pendula*) и тополя черного (*Pinus nigra*). При отборе проб (образцов) природных сред применялись методические подходы, общепринятые в геоэкологических исследованиях. Измерения показателей проводились по техническим рекомендациям производителей экспресс-анализаторов влажности, температуры.

Аналитические исследования проб почв, золы растений, снега выполнены: атомно-абсорбционный анализ на тяжелые металлы в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск); полуколичественный спектральный и рентгеноспектральный анализ в СФ «Березовгеология» (г. Новосибирск); ИНАА в лаборатории ядерно-геохимических методов Томского политехнического университета. Обработка полученного фактического материала включала: расчет статистических параметров распределения, анализ корреляционных связей показателей, выявление закономерностей пространственного распределения.

2. Результаты и их обсуждение

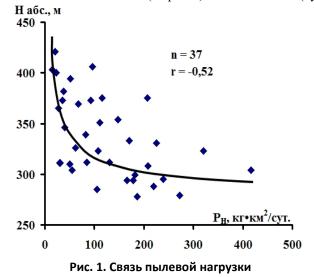
Анализ средних значений эколого-геохимических показателей природных сред по четырем высотным поясам — менее 300 м (днище долины р. Майма), 300-350, 350-400 и более 400 м (борта речной долины) показал наличие отчетливо выраженных разнонаправленных трендов их распределения в этом ряду высотных поясов.

Выявлено, что пылевая нагрузка имеет максимальную величину на уплощенной центральной части г. Горно-Алтайска, а на склонах речной долины, где преобладает частный сектор, она заметно снижается. В частности, на высоте более 400 м она составляет 30% от ее значения на высоте менее 300 м (табл. 2). Вследствие продолжающейся газификации города запыленность воздушного бассейна в 2013-2017 гг. сократилась почти вдвое, при этом наибольшее снижение отмечено на верхних его «ярусах».

Таблица 2 Распределение пылевой нагрузки в интервалах гипсометрических отметок на территории г. Горно-Алтайска в 2013-2017 гг.

				. 2	
Пылевая нагрузка	Средние значен	ісот, кг/км²∙сут.	Отношение,		
(число проб)	<300 м	>400 м/<300 м			
2013 г. (n=39)	178	134	83	55	31%
2017 г. (n=19)	98	70	41	25	29%
2017/2013, %	55	52	49	45	93%

Выделены максимальные (жирным) и минимальные (курсивом) значения показателей



с высотой мастиости в г. Гопио-Алтайска

Установлено, что величина запыленности воздушного бассейна в отопительный сезон имеет обратную значимую на уровне 99% связь с абсолютной высотой местности (рис. 1).

В вертикальном распределении свойств и химического состава почв также отчетливо проявлены закономерные тренды. В частности, для физико-химических свойств почв в центре города (< 300 м) характерны повышенные на 15-43 % рН и магнитная восприимчивость.

Обратная тенденция выявлена для естественных радионуклидов, содержание которых увеличивается с высотой местности на 7-31 %, а ¹³⁷Cs уменьшается более чем в два раза.

Установлены два основных тренда высотно-поясного распределения тяжелых металлов (ТМ) в почвах города. Так, среднее содержание элементов группы железа (Fe, Ti, Mn, Cr, V, Ni, Co) с высотой местности увеличивается на 17-34%, а содержание элементов группы серы (Hg, Cu, Pb, Zn, Ag), напротив, уменьшается на 19-53% (табл. 3).

Таблина 3

Особенности повысотного распределения показателей вещественного)
состава почв на территории г. Горно-Алтайска	

cocraba no ib na repontopini i i obno ratranena						
Показатели	Значения по интервалам абсолютных высот	Отношение,				

	< 300 м	300-350 м	350-400 м	> 400 M	>400 м/ <300 м, ед.			
Физико-химические свойства								
рН, ед.	7,00	6,95	6,43	5,95	0,85			
æ, 10 ⁻⁵ СИ	108,6	88,2	67,8	62,4	0,57			
		Элементный	химический соста	В				
Сг, мг/кг	87,1	97,7	108,3	116,7	1,34			
V, мг/кг	88,6	94,2	95,6	99,2	1,20			
Мп, мг/кг	730,3	733,3	738,5	857,1	1,17			
Ni, мг/кг	42,5	42,9	44,6	52,2	1,23			
Со, мг/кг	22,9	24,2	27,5	30,0	1,31			
Си, мг/кг	47,8	45,8	44,6	38,6	0,81			
Zn, мг/кг	132,3	116,7	95,6	85,7	0,65			
Рb, мг/кг	21,2	19,6	17,2	15,7	0,74			
Нg, мг/кг	0,091	0,075	0,051	0,043	0,47			
Естественные и техногенные радионуклиды								
²²⁶ Ra, мг/кг	2,06	2,11	2,53	2,70	1,31			
²³² Th, мг/кг	6,24	6,78	7,13	7,45	1,19			
⁴⁰ K, %	1,21	1,25	1,33	1,34	1,07			
¹³⁷ Cs, Бк/кг	12,4	8,2	7,0	6,0	0,48			

Выделены максимальные (жирным) и минимальные (курсивом) значения показателей

Эта геохимическая особенность может быть объяснена с позиции разубоживания фоновых концентраций сидерофильных ТМ и повышения халькофильных ТМ при воздействии на почвы города пылеаэрозольных выпадений от котельных и транспорта. В частности, на это указывают соответственно пониженное и повышенное содержание этих групп ТМ в твердом остатке снеговых проб. Этот же фактор, по нашему мнению, обусловливает вышеотмеченную высотную зональность распределения ЕРН в почвах города, а также их физикохимических свойств.

Геохимические различия поведения этих групп элементов подтверждаются характером их корреляционных связей. Элементы обеих групп имеют значимые положительные связи между собой и отрицательные связи с элементами другой группы. При этом халькофильные ТМ имеют значимые положительные связи с пылевой нагрузкой зимнего периода, а сидерофильные элементы – отрицательные связи [1].

В высотном распределении биофизических показателей и элементного состава древесных видов также отчетливо проявлены закономерности, идентичные установленным для почв. В частности, отмечены тренды увеличения с высотой местности влажности корней и ствола березы, величины его радиального прироста, содержания макроэлементов и тяжелых металлов в листьях тополя. Противоположная тенденция проявлена для температуры корней и ствола березы, а также зольности листьев тополя (табл. 4).

 Таблица 4

 Показатели древесной растительности по интервалам высот в г. Горно-Алтайске

Показатели	Зна	чения по ин	Отношение						
Показатели	<300 м	300-350 м	350-400 м	>400 M	>400 м/<300 м, ед.				
Пок	Показатели состояния березы повислой								
Категория жизненного состояния	2,2	1,4	1,3	1,0	0,45				
Средняя температура ствола, °С	22,0	21,3	19,2	17,8	0,81				
Средняя температура почвы, °С	18,8	18,3	17,8	16,9	0,90				
Средняя влажность ствола, %	16,6	18,6	20,3	27,2	1,64				
Средняя влажность корней, %	12,5	13,6	14,6	21,0	1,68				
Радиальный прирост за 5 лет, мм	1,6	1,7	1,8	2,0	1,25				
Величина асимметрии листа, ед.	0,054	0,051	0,047	0,40	0,74				
Показатели тополя черного									
Зольность, %	15,2	13,2	12,5	10,2	0,67				
Кальций, %	7,5	9,2	10,2	13,8	1,84				
Натрий, %	0,1	0,12	0,14	0,18	1,80				

Железо, %	0,17	0,26	0,47	0,75	4,41
Хром, мг/кг	7,6	12,2	12,8	17,5	2,30
Цинк, мг/кг	459	531	589	789	1,72
Мышьяк, мг/кг	0,65	0,72	0,75	1,57	2,42

Выделены жирным

шрифтом и курсивом максимальные и минимальные значения соответственно

Как видно из приведенных данных, наибольшая амплитуда значений изученных показателей природных сред на территории и в окрестностях г. Горно-Алтайска проявлена для высот местности менее 300 м (многоэтажная застройка) и более 400 м (верхний ярус частного сектора). Аддитивный коэффициент отношения значений показателей (по модулю) для почв этих высот составил 1,4, для биофизических показателей березы -1,6, для зольности листьев тополя -1,5, а для их элементного состава -2,5.

Проведенный анализ пространственного распределения изученных экологогеохимических показателей древесных видов показал, что на территории г. Горно-Алтайска проявлены следующие особенности их поведения (рис. 2):

- максимальные значения категории жизненного состояния, температуры ствола, корней и величины асимметрии листьев березы, а также зольности листьев тополя проявлены в центре города с отметками менее 300 м, а минимальные на сопредельной с ним территории с отметками более 400 м;
- минимальные значения показателей влажности ствола и корней березы, величины радиального прироста ее ствола за последние 15 и 5 лет, а также содержание большинства МЭ в листьях тополя наблюдаются в центральной части города, а максимальные значения в бортах долины р. Майма и ее притоков с отметками более 400 м [3].

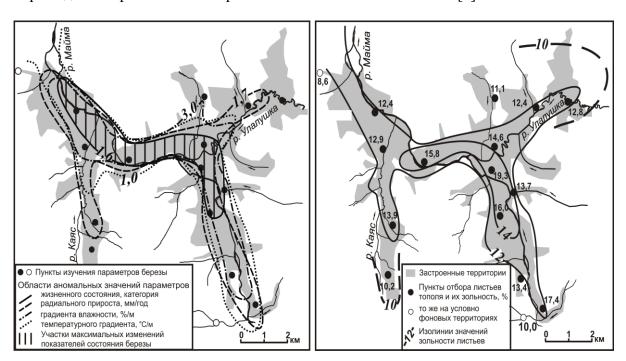


Рис. 2. Распределение биофизических показателей состояния березы повислой (слева) и зольности листьев тополя черного (справа) на территории г. Горно-Алтайска

Заключение

На основании вышеизложенных данных можно сделать следующие выводы:

- 1. Высотно-поясные тренды эколого-геохимических показателей изученных природных сред идентичны распределению пылевой нагрузки на территории г. Горно-Алтайска. Полученные данные позволяют считать, что в его пределах на высоте более 100-120 м (высота подъема смогоподобных образований), экологическое состояние природных сред отвечает субфоновому уровню.
- 2. В центральной части г. Горно-Алтайска выявлены участки аномально повышенных значений эколого-геохимических показателей природных сред, пространственно совпадающие с очагами высокой пылевой нагрузки в прошлом, приуроченными к узлам концентрации угольных котельных и основным автомагистралям города.
- 3. Показатели эколого-геохимического состояния изученных природных сред служат надежными индикаторами специфики и интенсивности прошлой и текущей антропогенной деятельности на городской территории.

Библиографический список

- 1. Робертус, Ю.В. Особенности высотного распределения радионуклидов и тяжелых металлов в почвах г. Горно-Алтайска / Ю.В. Робертус, В.А. Ситникова // Матер. V Межд. конф. "Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека". Томск: изд-во AST, 2016. С. 568-571.
- 2. Ситникова, В.А. Особенности загрязнения тяжелыми металлами почв г. Горно-Алтайска / В.А. Ситникова // Мат. Межд науч.-практ. конфер. "Экологические аспекты природопользования в Алтае-Саянском регионе". Белокуриха: 2014. С. 44-49.
- 3. Ситникова, В.А. Древесные виды как биоиндикатор экологической обстановки (на примере агломерации города Горно-Алтайска) / В.А. Ситникова // Природные ресурсы Горного Алтая. 2017. № 1-2. С. 66-72.



УДК 543.421; 556.5.

В.Н. Степанеи $^{^{1}}$, А.Н Эйрих $^{^{2}}$, Т.Г. Серых $^{^{3}}$, Т.С. Папина $^{^{4}}$

ВЛИЯНИЕ СТАДИИ ПОДГОТОВКИ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРО-ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ ВОД

Аннотация. Выявлен значимый источник поступления растворенных форм кадмия Cd в процессе фильтрации проб природных вод. С учетом устранения ошибок, возникающих на стадиях фильтрования и консервации отобранных проб, проведена оценка уровня загрязнения микроэлементами (Cd, Cu, Pb, Zn) поверхностной воды р. Оби в районе г. Барнаула.

Ключевые слова: природная вода, микроэлементы, мембранные фильтры

Об авторах:

- ^1Инженер, Институт водных и экологических проблем СО РАН, г. Барнаул, stepanets.valeria@yandex.ru.
- ^2 Кандидат технических наук, научный сотрудник, Институт водных и экологических проблем CO PAH, г. Барнаул, alnik@iwep.ru.
 - ^{^3} Ведущий инженер, Институт водных и экологических проблем СО РАН, г. Барнаул,
- ^{^4} Доктор химических наук, начальник химико-аналитического центра, Институт водных и экологических проблем СО РАН, г. Барнаул, papina@iwep.ru.

V.N. Stepanets, A.N. Eirikh, T.G. Serykh, T.S. Papina

THE INFLUENCE OF THE STAGE OF SAMPLE PREPARATION ON THE DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN NATURAL WATER

Abstract. A significant source of the dissolved forms of cadmium entering in the water samples during the process of filtration was identified. Taking into account the elimination of errors occurred from filtration and conservation stages, the assessment of the level of contamination by trace metals (Cd, Cu, Pb, Zn) of the Ob river surface water (in the area of Barnaul) was made.

Key words: natural waters, microelements, membrane filters

Введение

Природные воды представляют собой динамичную химическую систему, содержащую в своем составе сложный комплекс минеральных и органических веществ, а также взвеси и коллоиды. Взаимодействуя с компонентами природной среды, вода обогащается широким набором различных веществ в газообразном, жидком и твердом агрегатных состояниях, что создает значительную вариабельность типов природных вод по химическому составу не только основных минеральных компонентов, но и микроэлементов [1]. Микроэлементами в гидрохимии называют элементы, среднее содержание которых в водах менее 10 мг/л. Формы нахождения микроэлементов в природной воде разнообразны - они могут быть как растворенными, так и входить в состав коллоидов или взвесей [2–5]. На практике взвешенным веществом рек или водоемов называют суспензированные в водном потоке твердые частицы размером больше 0,45 мкм [6]. В этом случае вещества, проходящие через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, принято считать растворенными [6,7].

Многие исследователи при определении микроэлементов предлагают в процессе пробоподготовки избегать процедур испарения, концентрирования или фильтрования водных образцов во избежание их возможного загрязнения [8,9]. Однако исключить процедуру фильтрования водных проб при проведении эко-аналитического контроля водных объектов невозможно, т.к. все гигиенические нормативы, регулирующие содержание загрязняющих веществ в природных водах, относятся только к их растворенным формам [7].

Загрязнение проб в процессе фильтрования может происходить не только из-за недостаточно очищенной поверхности посуды или фильтровальной установки, но также вследствие поступления определяемых веществ из материала самого фильтра. Как правило, для фильтрования природных вод используют ацетат целлюлозные или лавсановые мембранные фильтры, в структуру которых могут входить определяемые микроэлементы (например, они могут внедряться в структуру мембраны во время производственного процесса или сорбироваться на его поверхности из воздуха при хранении), и, как следствие, загрязнять фильтрат и искажать полученные результаты.

Поэтому при анализе проб воды, особенно с низким содержанием микроэлементов, необходимо не только тщательно обрабатывать и промывать мембранные фильтры перед началом работы, но также учитывать уровень остаточного загрязнения фильтра с помощью «холостого» определения [10].

Целью нашей работы являлось изучение микроэлементного (Cd, Cu, Pb, Zn) состава воды р. Оби в районе г. Барнаула для оценки уровня ее загрязнения с учетом корректировки методики пробоподготовки на стадии фильтрования.

1. Материалы и методы исследований

Река Обь протекает по территории Алтайского края, Новосибирской и Томской областей, Ханты-Мансийского и Ямало-Ненецкого автономных округов. Река относится к бассейну Карского моря. Площадь водосборного бассейна Оби составляет 2990 тыс. км². По данному показателю река занимает первое место в России, по длине второе и третье по водоносности [11].

По химическому составу вода реки Оби относятся к гидрокарбонатному классу группы кальция. В анионном составе преобладает карбонат-ион, в катионном – кальций. Воды р. Оби имеют щелочную реакцию среды, значения рН варьируют в пределах 7,0 – 9,1. Величи-

ны окислительно-восстановительного потенциала лежат в области положительных значений $(+140 \div +300 \text{ mV})$ [12].

Основными загрязняющими веществами, превышающими ПДК во много раз, являются соединения азота, некоторые тяжелые металлы и другие вредные вещества [10].

По данным Росгидромета в 2015 г. класс качества воды р. Оби выше и ниже г. Барнаула понизился с «очень загрязнённой» на «грязную», что связано с повышением содержания меди и летучих фенолов [13]. В 2016 г. класс качества воды сохранился [14].

В 2015 г. сотрудниками Химико-аналитического центра Института водных и экологических проблем СО РАН были проведены комплексные исследования уровня загрязненности р. Оби в районе г. Барнаула. Отбор проб (в общей сложности была отобрана 31 проба) проводили в различные сезоны года в контрольных створах наблюдения.

Во всех створах наблюдения пробы воды отбирали стеклянным батометром. На месте отбора проб сразу определяли температуру и рН. Для разделения растворенных и взвешенных форм исследуемых показателей пробы воды фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм в атмосфере инертного газа (аргон). При определении тяжелых металлов для консервации полученные фильтраты подкисляли азотной кислотой марки о.с.ч. до рН ≤ 2 [15,16]. Контроль возможного загрязнения проб при их отборе, фильтровании и транспортировке проводили с помощью «полевого холостого» опыта. Количественное определение содержания микроэлементов в пробах воды проводили методом атомноабсорбционной спектрометрии на приборе SOLAAR M-6. Определение концентраций кадмия, меди, свинца с использование электротермической атомизацей пробы (ЭТА) в графитовой кювете [15], а концентрацию цинка пламенной атомизацией в воздушно-ацетиленовом пламени [16]. Для исключения влияния реактивов использовали ультрачистую воду (система очистки воды Simplicity, ≤ 0,05 мкСм/см) и свежеперегнанную на приборе Savillex DST-1000 азотную кислоту. Для градуировки прибора использовали государственные стандартные образцы (ГСО) определяемого элемента. Контроль качества (точность и правильность) определений микроэлементов проводили с помощью ГСО и метода добавок.

2. Результаты и их обсуждение

Ранее в ходе выполнения работ по оценке уровня загрязнения воды р. Оби было обнаружено, что в некоторых фильтрованных пробах концентрация растворенных форм кадмия была статистически значимо выше, чем его суммарное содержание в нефильтрованных пробах, что требовало объяснения.

Было сделано предположение, что при фильтровании происходит дополнительное поступление растворенных форм кадмия в фильтрованную воду либо из фильтровальной установки, либо из материала мембранного фильтра.

Для выявления основного источника поступления кадмия (материал стенок фильтровальной установки или материал мембранного фильтра) были использованы как трековые мембранные фильтры, так и стерильные шприцевые насадки, оснащенные мембранными фильтрами с диаметром пор 0,45 мкм, а также стерильные и нестерильные шприцы, применяемые для фильтрования. До начала фильтрования нестерильные шприцы были замочены в 0,01 н растворе азотной кислоты в течение суток с последующим анализом экстракта. В итоге были подготовлены следующие экспериментальные растворы:

- 1. Раствор после фильтрования 50 мл ультрачистой воды через стерильные шприцевые насадки (X1);
- 2. Раствор после фильтрования 50 мл ультрачистой воды через трековые мембранные фильтры (Y1);
- 3. Раствор после фильтрования 50 мл 0,01 н азотной кислоты через стерильные шприцевые насадки (X2);
- 4. Раствор после фильтрования 50 мл 0,01 н азотной кислоты через трековые мембранные фильтры (Y2).

5. Раствор 0,01 н азотной кислоты (50 мл) после вымачивания в нем шприца в течение суток (Z);

Результаты анализа показали (табл.1), что в фильтрованных «холостых» пробах X1 и Y1, а также в «холостых» пробах X2 и Z величины концентрации кадмия статистически значимо не отличаются друг от друга. Однако в пробе Y2 отмечается его значительное (в 14 раз) превышение относительно первых 4-х проб.

Таблица 1 Результаты измерений концентрации кадмия в «холостых» пробах, мкг/л

Наименование пробы	Описание проб	Концентрация		
X1	после фильтрования через стерильные шприцевые насадки, n = 6	0,030±0,010		
Y1	после фильтрования через трековые мембранные фильтры, n = 6	0,029±0,007		
X2	раствор $0,01$ н азотной кислоты после фильтрования через стерильные шприцевые насадки, $n=6$	0,034±0,008		
Y2	раствор $0,01$ н азотной кислоты после фильтрования через трековые мембранные фильтры, $\mathbf{n}=6$	0,4±0,3		
Z	раствор азотной кислоты после вымачивания в нем шприца в течение суток, ${\bf n}={\bf 5}$	0,023±0,004		
Примечание: n – количество проб				

Таким образом, было показано, что трековые мембранные фильтры являются источниками дополнительного поступления растворенных форм кадмия при фильтровании через них раствора 0,01 н азотной кислоты, в то время как при использовании стерильных шприцевых насадок этого не наблюдалось.

Можно предположить, что при фильтровании проб природной воды с рН 4-6 через трековые мембранные фильтры дополнительно в раствор поступают растворенные формы кадмия.

Поэтому для определения содержания растворенных форм Cd, Cu, Pb, Zn в поверхностной воде р. Оби в районе г. Барнаула было проведено фильтрование с помощью стерильных шприцевых насадок. Полученные результаты анализа показали (табл. 2), что максимальные концентрации исследуемых микроэлементов наблюдаются в зимнюю межень, что возможно связано с дополнительным поступлением элементов с грунтовыми водами, поскольку в зимнее время вклад последних в питание реки значительно возрастает. Исключение составляет свинец - его максимальные концентрации были определены в весенне-летнее половодье, что может быть связано с его поступлением с водосборной площади.

Таблица 2 Среднее содержание и размах варьирования концентраций растворенных форм Cd, Cu, Pb, Zn в пробах воды р. Оби, 2015 г., мкг/л

воды р. сон, 2018 1., мки/п					
П	Весенне-летнее	Летне-осенняя	Зимняя	Класс	
Показатели	половодье	межень	межень	опасности	ПДКр.х.
	(n=18)	(n=4)	(n=9)		
V о тогій	0,03-0,14	0,02-0,05	0,03-0,34	2	7
Кадмий	0,06	0,03	0,21		3
Медь	<u>1,2-6,2</u>	<u>2,7-3,3</u>	<u>1,1-8,0</u>	3	1
Медь	2,9	3,0	6,8		1
Съгион	0,003-0,36	0,09-0,13	0,06-0,20	3	6
Свинец	0,17	0,11	0,10		O

Цинк	1,1-10 3,1	1,1-9,4 5,3	3,6-21 6,1	2	10
Примечание: в числителе – минимальное и максимальное значение, в знаменателе – среднее значение, п					

количество проб

В настоящее время р. Оби присвоен статус водного объекта рыбохозяйственного назначения высшей категории, поэтому для оценки уровня ее загрязненности необходимо сравнивать определяемые содержания растворенных форм исследуемых микроэлементов с их законодательно регламентированными предельно допустимыми концентрациями для вод рыбохозяйственного назначения (ПДК $_{\rm p.x.}$). Так как нормативы ПДК $_{\rm p.x.}$ для Cd, Cu, Pb, Zn имеют достаточно низкие значения, то для получения достоверных данных об их содержании в природных водах необходимо проведение работ с использованием как особо чистых реактивов, так и инертных и устойчивых к изменениям pH среды материалов (стерильные шприцевые насадки) при фильтровании. При соблюдении данных условий было показано, что в поверхностной воде р. Оби в районе г. Барнаула в 2015 г. наблюдалось превышение значений уровня ПДК $_{\rm p.x.}$ от 2,9 до 6,8 раз для меди во все гидрологические сезоны и до 2,1 раз для цинка в отдельных пробах воды в зимнюю межень. Для остальных исследуемых показателей превышение уровня ПДК $_{\rm p.x.}$ не наблюдалось.

3. Заключение

При эко-аналитическом контроле водных объектов необходимо уделять большое внимание подготовке проб воды при определении в них низких концентраций микроэлементов, так как ошибки, допущенные на стадиях подготовки проб не исправляются последующими стадиями, а только суммируются при переходе от предыдущей стадии к последующей. Поэтому для получения репрезентативных и достоверных данных необходимо уделять внимание не только соблюдению особо чистых условий анализа, но и использованию инертных материалов при фильтровании и особо чистых реактивов при консервировании пробы. При использовании стерильных шприцевых насадок в процессе фильтрации пробы не происходит дополнительного поступления растворенных форм кадмия, в то время как трековые мембранные фильтры являются источниками его поступления во время фильтрации через них кислых и слабокислых растворов (рН= 4-6).

При соблюдении всех необходимых мер по исключению загрязнения проб на стадиях отбора, фильтрования и консервации были проведены исследования растворенных форм микроэлементов (Cd, Cu, Pb, Zn) в поверхностной воде р. Оби в районе г. Барнаула. Результаты анализа показали превышение уровня ПДК $_{\rm p.x.}$ от 2,9 до 6,8 раз для меди во все гидрологические периоды и до 2,1 раз для цинка в отдельных пробах в зимнюю межень. Для остальных исследуемых показателей превышение уровня ПДК $_{\rm p.x.}$ не наблюдалось.

Библиографический список

- 1. Никаноров А.М. Гидрохимия: учебник. 2-е изд., перераб. и доп./А.М. Никаноров. СПб: Гидрометио-издат, 2001. 444 с.
- 2. Kola H. Bio-physicochemical parameters influencing cadmium uptake by the unicellular green alga "Chlamydomonas reinhardtii". These de doctorat : Univ. Genève/ H. Kola. Genève, 2004. 141 p.
- 3. Колубаева Ю.В. Формы миграции химических элементов в водах северной части Колывань-Томской складчатой зоны/ Ю.В. Колубаева// Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322. №1. С. 136–141.
- 4. Топалова О.В., Пимнева Л.А. Химия окружающей среды/ О.В. Топалова, Л.А. Пимнева. 3-е изд.. СПб.: Издательство «Лань», 2017. 160 с.: ил.
- 5. Папина Т.С. Эколого-аналитическое исследование распределения тяжелых металлов в водных экосистемах бассейна р. Обь: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Т.С. Папина. Москва, 2004. 259 с.

- 6. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода взвешенное вещество донные отложения речных экосистем / Т.С. Папина // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 2001. Вып. 62. С. 1-58.
- 7. Карпов Ю. А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки// Ю. А. Карпов, А.П. Савостин. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 243 с.
- 8. EMEP manual for sampling and chemical analysis EMEP/CCC-Report 1/95, NILU, Kjeller, Norway. November. 2001.
- 9. Alvarez A.M., Alvarez J.R.E., Alvarez R.P. Heavy metal analysis of rainwaters: A comparison of TXRF and ASV analytical capabilities/ A.M. Alvarez., J.R.E. Alvarez, R.P. Alvarez // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. $-2007. \text{Vol.}\ 273. \cancel{N}2. \text{P.}\ 427-433$
- 10. Brock T. D. Membrane Filtration. A User's Guide and Reference Manual/ T. D. Brock. New York: Heidelberg, 1983.-381 p.
- 11. Обь [сайт]//Информационный сайт о реках России. URL: http://vsereki.ru/severnyj-ledovityj-okean/bassejn-karskogo-morya/ob (дата обращения: 16.12.2017)
- 12. Третьякова Е.И. Особенности распределения тяжелых металлов по компонентам водных экоси-стем различной минерализации: диссертация на соиск. уч. степ, канд. хим. наук: 11.00.11/ Е.И. Третьяко-ва— Барнаул, 2000-118 с.
- 13. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае в 2015 году». Барнаул: Министерство природных ресурсов и экологии Алтайского края, 2016. 167 с.
- 14. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае в 2016 году. Барнаул: Министерство природных ресурсов и экологии Алтайского края, 2017. 151 с.
- 15. ПНД Ф 14.1:2:4.140-98. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы и хрома в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией. Введ. 1998-06-25. М: Изд-во стандартов, 2013. 30 с.
- 16. ПНД Ф 14.1:2:4.139-98. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. Введ. 1998-06-25. М: Изд-во стандартов, 2010. 18 с.



УДК 550.42:546.49 – 035.274:502.4 (571)

Е.М. Турсуналиева

СОДЕРЖАНИЕ И ОРЕОЛЫ РАССЕЯНИЯ РТУТИ В ЛИСТЬЯХ ТОПОЛЯ В ГОРОДАХ СИБИРИ

Аннотация. Рассмотрена проблема техногенной эмиссии ртутью в населенных пунктах Сибирского региона по данным опробования и атомно-абсорбционного анализа листьев тополя. Выявлены аномальные концентрации и ореолы рассеяния ртути на территории г. Новосибирск, г. Шелехов и в пос. Акташ. Определены основные источники эмиссии ртути на урбанизированных территориях Сибири.

Ключевые слова: ртуть, листья тополя, урбанизированная территория, Новосибирск, Сибирь.

Об авторе:

Acпирант, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, e-mail: tur-sunalieva.em@gmail.com

E.M. Tursunalieva

CONCENTRATION AND DISPERSION HALOES OF MERCURY IN POPLAR LEAVES IN THE SIBERIAN REGION

Abstract. The problem of technogenic mercury emission in the towns of the Siberian region was considered according to the data of sampling and atomic-and-absorption analysis of poplar leaves. Abnormal concentration and dispersion haloes of mercury were identified in the territory of Novosibirsk, Shelekhov and in the village of Aktash, Russia. The main sources of mercury emission in urban areas of Siberia were defined.

Keywords: mercury, poplar leaves, urbanized territory, Novosibirsk, Siberia

Введение

С каждым годом процесс урбанизации стремительно возрастает, вызывая необходимость постоянного контроля состояния окружающей среды в городах. Особое внимание уделяется методам экологической оценки компонентов природной среды в крупных промышленных центрах. Одним из таких методов служит биогеохимическая индикация, основанная на исследовании загрязнения атмосферного воздуха, почвенно-растительного покрова урбанизированных территорий химическими элементами и соединениями с использованием различных биообъектов, включая листья растений [1].

Листья тополя — естественный фильтр приземного атмосферного воздуха. Благодаря большой площади листовой поверхности, особому морфологическому и анатомическому строению они являются сезонным планшетом накопителем макро- и микроэлементов, газообразных [2] и взвешенных частиц [3], отображают геохимическую природную и промышленную специализацию урбанизированных территорий [4, 5].

Листья тополя могут выступать объектом исследования трансграничного переноса загрязняющих веществ на большие расстояния [6], численного анализа и моделирования атмосферных процессов выпадений примесей, в том числе ртути [7], а также биогеохимическим индикатором техногенного загрязнения в промышленных городах [8].

Ртуть является высоко опасным поллютантом, оказывающим значительное неблагоприятное воздействие на окружающую среду и здоровье населения. В 2014 г. Россия подписала Минаматскую конвенцию – глобальное соглашение по контролю ртутного загрязнения [9], с 2013 по 2017 гг. (с продлением) реализует пилотный проект под эгидой ЮНЕП по разработке кадастра ртутных загрязнений на своей территории [10].

Цель работы – оценить среднее содержание ртути в листьях тополя, выявить биогеохимические ореолы рассеяния ртути и источники их образования на урбанизированных территориях в Сибирском регионе.

Методика исследований

В период с 2014-2017 гг. в августе-начале сентября отобрано 800 проб листьев тополя, преимущественно бальзамического (*Populus balsamifera L.*), в 33 населенных пунктах Сибири, от поселков до городов-миллионеров и агломераций. Они расположены на территории 4 республик, 3 краев и 6 областей. Листья отбирались по площадной сети 4×4 км, 2×2 км и 1×1 км согласно методическим рекомендациям [11]. Пробоподготовка включала в себя высушивание при комнатной температуре и ручное измельчение.

Анализ содержания ртути в пробах проводился на анализаторе «PA-915M» с приставкой «ПИРО-915+» методом атомной абсорбции в международном научно-образовательном центре «Урановая геология» при Инженерной школе природных ресурсов в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Для контроля точности измерений использовали стандартный образец «лист березы» (ГСО 8923-2007). Ошибка определения содержания ртути не превысила 10%.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты анализа ртути в листьях тополя сведены в базу данных, произведена их статистическая обработка. Оценки среднего содержания ртути в отдельных выборках населенных пунктов распределены по 4 группам урбанизированных территорий в зависимости от численности населения: 1) менее 100 тыс. чел., 2) от 100 до 500 тыс. чел., 3) от 500 тыс. до 1 млн. чел. и 4) более 1 млн. чел. (табл.1). Составные гистограммы распределения содержания ртути в листьях тополя для 4-х групп урбанизированных территорий Сибири представлены на рис. 1.

Таблица 1 Среднее содержание ртути в листьях тополя на урбанизированных территориях Сибири

- F			-FF -F		
Населенный пункт	Территориальное распо-	Население, тыс.	Количество	Содержание	
Tracesterminin fry fikt	ложение	чел. (2016)	проб	ртути, ррь	
1	2	3	4	5	
Населенные пункты с населением менее 100 тыс. чел.					
пос. Акташ с рудником	Республика Алтай	2,4	5	246,4±85,0	
г. Асино	Томская область	24,6	9	17,7±1,2	
г. Колпашево	Томская область	23,1	9	20,2±2,6	
г. Краснокаменск	Забайкальский край	53,2	26	31,7±1,5	
г. Междуреченск	Кемеровская область	98,7	4	28,2±3,8	
г. Мыски (округ)	Кемеровская область	44,3	8	21,6±1,4	
г. Новоалтайск	Алтайский край	73,1	9	25,9±2,3	
г. Саяногорск	Республика Хакасия	48,3	19	14,3±0,8	
г. Славгород	Алтайский край	30,4	13	41,0±5,4	
г. Сорск	Республика Хакасия	11,5	15	15,5±0,7	
г. Стрежевой	Томская область	41,9	6	21,3±1,2	
г. Тобольск	Тюменская область	98,4	21	19,4±1,1	
г. Черемхово	Иркутская область	51,3	5	10,2±1,7	
г. Черногорск	Республика Хакасия	74,3	17	19,9±0,8	
пос. Усть-Баргузин	Республика Бурятия	7,1	3	22,8±0,5	
г. Шелехов	Иркутская область	47,4	9	70,0±22,1	
г. Яровое	Алтайский край	18,1	6	43,6±8,3	
Города с населением от 100 до 500 тыс. чел.					
г. Абакан	Республика Хакасия	179,2	21	21,7±1,5	
г. Ангарск	Иркутская область	226,8	20	19,6±1,9	
г. Ачинск	Красноярский край	105,4	17	18,6±1,0	
г. Северск	Томская область	114,6	17	34,3±2,7	
г. Улан-Удэ	Республика Бурятия	430,6	33	18,2±0,8	
г. Чита	Забайкальский край	343,5	30	18,3±0,9	
г. Якутск	Республика Саха (Якутия)	303,8	8	12,4±1,9	
L	T	1	I.	1	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5		
Города и агломерации с населением от 500 до 1000 тыс. чел.						
г. Барнаул	Алтайский край	635,6	31	32,8±2,1		
г. Иркутск	Иркутская область	623,4	27	22,5±1,3		
г. Кемерово	Кемеровская область	553,1	40	17,2±1,2		
г. Новокузнецк	Кемеровская область	551,3	42	26,8±1,3		
г. Томск	Томская область	569,3	33	20,6±1,1		
Томская агломерация	Томская область	825,3	71	23,7±1,2		
г. Тюмень	Тюменская область	720,6	30	22,3±0,7		

Города и агломерации с населением более 1 млн. чел.					
Иркутская агломерация	Иркутская область	1085,6	60	30,4±4,0	
г. Красноярск	Красноярский край	1066,9	35	26,5±1,1	
Кузбасская агломерация	Кемеровская область	1323,8	60	27,2±1,9	
г. Новосибирск	Новосибирская область	1584,1	38	56,0±12,6	
г. Омск	Омская область.	1178,1	30	28,6±1,7	

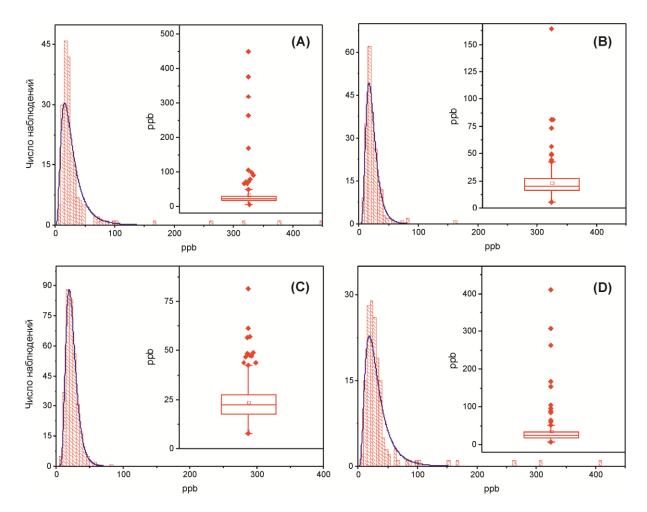


Рис. 1. Распределение содержания ртути в листьях тополя (медиана, 25-75% квартили, доверительные интервалы, аномальные значения) по группам населенных пунктов с населением: менее 100 тыс. чел. (A), от 100 до 500 тыс. чел. (B), от 500 до 1000 тыс. чел. (C), более 1 млн. чел. (D)

Среднее содержание ртути в совокупной выборке составляет 25±2,9 ppb (медианное значение 23 ppb), которое можно принять за региональный фон. Превышение регионального фона ртути в листьях тополя более чем в 2 раза наблюдается в поселке Акташ, г. Шелехов и г. Новосибирск.

Высокий уровень среднего содержания ртути в листьях наблюдается в Республике Алтай в районе пос. Акташ, в промышленной зоне бывшего Акташского горнометаллургического предприятия, отрабатывавшего одноименное месторождение ртути [12]. Биогеохимический ореол ртути, протяженностью более 7 км, обнаружен на окраине г. Шелехов с эпицентром в районе свалки твердых бытовых отходов [13] вблизи развязки автомагистралей — объездной и М55 «Байкал». На территории Калининского района г. Новосибирска в зоне влияния Новосибирского завода химконцентратов и его хвостохранилища по листьям тополя выявлен ореол ртуги площадью около 50 км² [14].

Для заверки и идентификации выявленного ранее биогеохимического ореола рассеяния ртути в г. Новосибирске нами в августе 2017 г. произведен повторный отбор 38 проб листьев тополя на территории Калининской промышленной зоны по сети 1×1 км со сгущением до 500 м вблизи границ Новосибирского завода химконцентратов (НЗХК). Завод является одним из крупных и высокотехнологичных промышленных предприятий ядерно-топливного цикла. Также он является крупнейшим в стране потребителем ртути (около 24 тонн/год) для производства лития [10].

Фактическое количество выбросов ртути в атмосферу за период 2010-2015 гг. по опубликованным отчетным данным предприятия составило 0,57 тонны. На территории промышленной площадки завода выявлено 6 техногенных аномалий в верхнем метровом слое грунта, где содержится 26-29 тонн ртути. Общий объем захороненной ртути оценивается здесь по литературным данным в 33,7 тонны [15].

Максимальная концентрация ртути в листьях тополя (1697 ppb) установлена вблизи северо-западной границы промышленной площадки НЗХК. Это значение превышает средний региональный уровень ртути в листьях тополя в городах более чем в 65 раз. Пространственное расположение биогеохимического ореола рассеяния ртути на территории северной части г. Новосибирска по данным опробования листьев тополя представлено на рис. 2.



Рис. 2. 3D модель биогеохимического ореола рассеяния ртути (в ppb) в северной части г. Новосибирска по данным опробования листьев тополя

Биогеохимический ореол рассеяния ртути с концентрациями более 100 ppb имеет изометричную форму и охватывает промышленные зоны Калининского, часть Дзержинского районов, а также близлежащие жилые массивы. Северный и западный фланги ореола не оконтурены.

Выводы

- 1. Региональный фон ртути в листьях тополя в городах Сибири составляет 25±2,9 ppb. Максимальный уровень средних концентраций ртути наблюдается в листьях тополя в районе пос. Акташ в Республике Алтай, где в прошлом веке отрабатывалось одноименное месторождение ртути. Высокие средние содержания ртути выявлены в г. Новосибирск и г. Шелехов, на территории которых действуют источники эмиссии ртути.
- 2. В г. Новосибирске установлен факт воздушного переноса ртути на значительное расстояние от промышленной площадки Новосибирского завода химконцентратов и биогеохимический ореол рассеяния ртути в приземном слое атмосферы на площади около $50~{\rm km}^2$, формирующийся в летний период и наблюдаемый в течение двух лет.

- 3. На окраине г. Шелехов выявлен биогеохимический ореол ртути, протяженностью более 7 км в районе несанкционированной городской свалки, что является следствием существующей проблемы в системе утилизации и захоронения твердых коммунальных отходов, сбора отработанных ртутьсодержащих ламп.
- 4. Анализ содержания ртути в листьях тополя сезонном биогеохимическом планшетенакопителе металла, позволяет контролировать состояние приземного атмосферного воздуха и эффективно выявлять источники аэротехногенного загрязнения ртути локального и регионального масштабов на урбанизированных территориях.

Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям д.г.-м.н., профессору Л.П. Рихванову; к.г.-м.н., доценту Д.В. Юсупову; аналитику-консультанту к.г.-м.н., научному сотруднику Е.Е. Ляпиной за научное сопровождение данного исследования, а также сотрудникам, аспирантам и студентам кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ за оказанную помощь в отборе проб.

Работа выполнена при частичной поддержке РНФ (грант № 15–17–10011).

Библиографический список

- 1. Ташекова А.Ж., Торопов А.С. Использование листьев растений как биогеохимических индикаторов состояния городской среды // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. − 2017. − Т. 328. − № 5. − С. 114–124.
- 2. Assad M., Parelle J., Cazaux D., Gimbert F., Chalot M., Tatin-Froux F. Mercury uptake into poplar leaves // Chemosphere. 2016. Vol. 146. P. 1–7.
- 3. Юсупов Д.В., Рихванов Л.П., Барановская Н.В., Судыко А.Ф. Биогеохимическая индикация территорий с использованием информации об элементном и минеральном составе листьев деревьев // Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы: V Международная научно-практическая конференция. Воронеж-Севастополь: Изд-во «Научная жизнь», 2017. С. 207–209.
- 4. Рихванов Л.П., Юсупов Д.В., Барановская Н.В., Ялалтдинова А.Р. Элементный состав листвы тополя как биогеохимический индикатор промышленной специализации урбасистем // Экология и промышленность России. − 2015. № 6. С. 58–63.
- 5. Юсупов Д.В., Рихванов Л.П., Барановская Н.В., Ялалтдинова А.Р. Геохимические особенности элементного состава листьев тополя урбанизированных территорий // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 6. С. 25–36.
- 6. Робертус Ю.В., Удачин В.Н., Рихванов Л.П., Кивацкая А.В., Любимов Р.В., Юсупов Д.В. Индикация компонентами природной среды трансграничного переноса загрязняющих веществ на территорию Горного Алтая // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. − 2016. Т. 327. № 9. С. 39–48.
- 7. Рапута В.Ф., Юсупов Д.В., Ярославцева Т.В., Рихванов Л.П., Ляпина Е.Е. Численный анализ пространственного распределения ртути в листьях тополя г. Барнаула // XII Сибирское совещание и школа молодых ученых по климато-экологическому мониторингу: Тезисы докладов российской конференции. Томск: ООО «Офсет центр», 2017. С. 229—230.
- 8. Ляпина Е.Е., Юсупов Д.В., Турсуналиева Е.М., Осипова В.В. Оценка валового содержания ртути в листьях тополя на территории Новокузнецкой агломерации // Enviromis 2016 международная конференция и школа молодых ученых по измерению, моделированию и информационным системам для изучения окружающей среды. Томск: ИМКЭС СО РАН, 2016. С. 275–278.
- 9. Минаматская конвенция о ртути // ЮНЕП, ООН, 2013. 65 с.
- 10. Пилотный проект по формированию кадастра ртутных загрязнений в РФ. [Электронный ресурс]-URL: https://www.mercury2017.ru/dokumenty
- 11. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами / под. ред. Н.Г. Зырина, С.Г. Малахова. М.: Гидрометеоиздат, 1981. 108 с.

- 12. Робертус Ю.В., Пузанов А.В., Любимов Р.В. Особенности ртутного загрязнения окружающей среды в районе Акташского горно-металлургического предприятия (Республика Алтай) // География и природные ресурсы. 2015. № 3. С. 48–55.
- 13. Пережогин А.Н., Сафронов Н.П. Гигиеническая оценка качества окружающей среды в городе Шелехов (Иркутской области) // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2013. № 3 (91). С. 109–113.
- 14. Юсупов Д.В., Ляпина Е.Е., Турсуналиева Е.М., Осипова В.В. Ртуть в листьях тополя на территории Калининской промышленной зоны г. Новосибирска // Экологические проблемы региона и пути их решения: Материалы национальной научно-практической конференции с международным участием, проводимой в рамках Сибирского экологического форума «Эко-ВООМ». Омск: Литера, 2016. С. 403–408.
- 15. Владимиров А.Г., Бабушкин А.В., Белозеров И.М., Островский Ю.В., Владимиров В.Г., Подлипский М.Ю., Минин В.А. Экогеохимия ртути и способы демеркуризации твердых ртутьсодержащих отходов в условиях Южной Сибири (на примере промплощадки ОАО «Новосибирский завод химконцентратов») // Химия в интересах устойчивого развития. − 2012. − № 20. − С. 531–542.