



**Конференция  
молодых ученых - 2009**

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ГЕОХИМИИ**

Иркутск – 2009

---



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

# СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

*Материалы конференции молодых ученых  
(5-10 октября 2009 г.)*

Издательство Учреждения Российской академии наук  
Института географии им. В.Б.Сочавы СО РАН  
Иркутск - 2009

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

**Современные проблемы геохимии:** Материалы конференции молодых ученых. – Иркутск: Издательство УРАН Институт географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2009. – 270 с.

Сборник тезисов содержит основные результаты научных исследований студентов, аспирантов и молодых ученых, которые обсуждались на конференции «Современные проблемы геохимии», прошедшей в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН 5-10 октября 2009 г. Представленные доклады охватывают пять направлений: геолого-геохимические исследования магматических, метаморфических и осадочных пород; геохимия рудно-магматических систем и геохимические методы поисков; аналитические методы в геологии; экология; экспериментальная геохимия и физика твердотельных материалов.

Редакционная коллегия: д.г.-м.н. Макрыгина В.А., д.г.-м.н. Кравцова Р.А., к.г.-м.н. Бычинский В.А., д.х.н. Таусон В.Л., к.т.н. Шабанова Е.В., к.г.-м.н. Алымова Н.В., к.ф.-м.н. Мясникова А., асп. Шендрик Р.Ю.

Проведение конференции и издание сборника осуществляется при организационной и финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-05-06810-моб\_г), Объединенного совета молодых ученых ИНЦ СО РАН, УРАН Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии» уже стала традиционной, в ней принимают участие студенты, магистранты, аспиранты и молодые сотрудники не только Института, но и других научных учреждений страны. С каждым годом расширяется география участников, которая вышла за пределы Сибирского отделения РАН. Активно представляются доклады молодыми учеными Дальневосточного и Уральского региональных отделений РАН. Программа конференции представлена пятью основными направлениями современных исследований, которые отражают и направления научно-исследовательских работ Института в целом.

**Секция 1 «Геохимия магматических, метаморфических и осадочных пород»** является наиболее объемной и представительной. В ней представлены 26 докладов, затрагивающих проблемы происхождения и эволюции породных и минеральных ассоциаций земной коры и мантии, традиционных в направлении классической геохимии.

**Секция 2 «Геохимия рудно-магматических систем и геохимические методы поисков»** представлена 10 докладами и отражает новое направление, которое было выделено в самостоятельный раздел, и затрагивает проблемы геохимии рудообразующих эндогенных систем, а также геохимические методы поисков новых значимых объектов.

**Секция 3 «Геохимия окружающей среды»** представлена 10 докладами и отражает растущий интерес к экологическим проблемам, в нем рассмотрены проблемы форм нахождения элементов в природных экосистемах.

**Секция 4 «Экспериментальная геохимия и физика твердых материалов»** представлена 13 докладами, которые также связаны с традиционным направлением работ Института и затрагивают вопросы синтеза новых минералов и физико-химических условий формирования минеральных парагенезисов.

**Секция 5 «Аналитические методы в геохимии»** представлена 8 докладами и отражает последние достижения в области разработки и совершенствования методов исследований. Это направление является одним из приоритетных, поскольку лежит в основе геохимии-науки, изучающей поведение химических элементов в геологических процессах.

*Ответственный редактор,  
к.г.-м.н. Алымова Н.В.*

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

## **НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В УГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦАХ ОСКОЛЬСКОЙ СЕРИИ КМА**

Абрамов В.В.

*Воронежский государственный университет,  
Университетская площадь, Воронеж, 394006, [avova82@mail.ru](mailto:avova82@mail.ru)*

В центральной части рифтогенной по своей природе Тим-Ястребовской структуры Воронежского кристаллического массива (ВКМ) широко развиты углеродистые стратифицированные образования оскольской серии раннего докембрия, метаморфизованные в условиях зеленосланцевой фации.

Разноплановые исследования черных сланцев (тимской тип оруденения) позволили установить повышенные содержания элементов платиновой группы (ЭПГ), золота и ряда других металлов (в г/т: Pt – до 0,72, Pd – до 0,61, Rh – до 0,5, Ir – до 1 г/т, Au – до 2,20), а также, впервые для этих пород, выявить минеральные формы нахождения благородных металлов (Чернышов и др., 2008).

В изучении полигенного золото-платинометалльного оруденения тимского типа важная роль отводится проблемам определения первичных источников платиновых металлов и золота, характера миграции и механизмов их концентрирования.

Одним из этапов в решении обозначенных выше проблем является характеристика корреляционных связей благородных металлов с комплексом химических элементов, определенных методом ICP-MS, и дальнейшее объяснение выявленных закономерностей. Цель данной работы – провести «качественную характеристику» геохимических особенностей платиноидов, а именно установить ассоциации химических элементов, имеющих значимые положительные или отрицательные коэффициенты корреляции с элементами платиновой группы. «Количественная характеристика» платинометалльного оруденения тимского типа, выполненная на основе всестороннего изучения с применением более точных современных методов определения содержаний благородных металлов в породах, богатых углеродистым веществом, приведена в многочисленных опубликованных работах (Чернышов, 2004; Абрамов, 2007; и др.).

Проведенный корреляционный анализ позволил сделать следующие выводы.

Среди благородных металлов можно выделить две ассоциации: 1) Pd-Au; 2) Pt-Rh-Ir. Осмий и родий коррелируют с другими платиноидами не обнаруживают, а рутений отличается полным отсутствием значимых корреляций с какими-либо элементами (табл. 1).

Таблица 1. Элементы, характеризующиеся значимыми коэффициентами корреляции с благородными металлами (по результатам определений методом ICP-MS).

ЭПГ	Элементы протокристаллизации			Элементы средних и кислых магм	Элементы сульфидных месторождений
	Хал.	Сид.	Лит.	Лит.	Хал.
Au	<b>Ge</b>	Pd		<u>Y</u> , <u>Zr**</u> , <u>Hf</u> , <u>La-Er</u> , W, <u>Nb**</u>	
Pd	<b>Au, Ge</b>		Ti	<u>Be</u> , <u>Y</u> , <u>Zr**</u> , <u>La-Lu</u> , <u>Hf</u> , <u>Th</u> , <u>Nb**</u>	<b>Ga</b>
Os					<b>Pb, Hg (-)</b>
Pt	<b>As, Ag</b>	Rh, Ir			
Rh	<b>Ag</b>	Pt	Mn (-)	<u>U</u>	<b>Re</b>
Ir	<b>As, Ag</b>	Pt	Sc	<u>Sr**</u>	
Ru					

Примечания: Хал. – халькофильные; Сид. - сидерофильные; Лит. – литофильные; (-) – отрицательная корреляция; \*\* – элементы средних магм; **жирный шрифт** – элементы сульфидных месторождений, подчеркнуты – элементы щелочных магм.

Первые две ассоциации вполне объяснимы ввиду наличия минералов подобного состава – твердые растворы (Pd, Pt, Au, Ag, Zn), (Pd<sub>0,86</sub>Pt<sub>0,08</sub>Au<sub>0,04</sub>Fe<sub>0,002</sub>), и сульфоарсенид – (Ru,Os,Ir,Pt)AsS. В тоже время сложно объяснить отсутствие связи между Os и Ru, как между собой, так и с другими ЭПГ при наличии установленных Os–Ir–Ru минералов разного состава (Чернышов и др., 2008).

Для ассоциации Pd–Au характерна положительная корреляция с литофильными Y, Zr, Hf, W, Nb, редкоземельными элементами (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) и халькофильным Ge. Отмеченные элементы (за исключением Ge) в подавляющем большинстве являются типогенными для кислых и щелочных магматических горных пород и сульфидных месторождений (Перельман, 1989). Отсутствует корреляция Pd с литофильным P, халькофильными Cu, Zn, As, Ag, Cd, Sb, Hg, сидерофильными Ni, Os, Pt. Все эти элементы (кроме ртути) относятся к элементам протокристаллизации. Полученные результаты позволяют выдвинуть предположение о "кислом" первичном источнике палладия, на что косвенно указывают и другие факты (Абрамов, 2007) – четкая взаимосвязь повышенных концентраций золота, имеющего положительную корреляцию с палладием, с высококалийевыми (K<sub>2</sub>O > 2%), высоконатриевыми (Na<sub>2</sub>O > 2,4%)

углеродистыми сланцами западной части геологического разреза нижнетимской подсвиты.

Вторая ассоциация Pt-Rh-Ir отличается положительными связями с группой халькофильных элементов (As, Ag, Re), литофильными Sr, Sc, U и отрицательной корреляцией с марганцем. Все отмеченные элементы (за исключением урана) относятся к элементам ультраосновных – основных магматических горных пород и к элементам сульфидных месторождений. Коэффициенты корреляции близкие к нулю отмечаются для: а) платины и элементов протокристаллизации (P, Ti, Cu, Ru, Pd, Sb); платины и элементов кислых магм (Eu, Dy, Ho, Th); б) родия и элементов гранитных магм (Be, Ga, Y, Ho, Er, Tm, W, Tl); Ga, Ti; в) иридия и элементов протокристаллизации (V, Zn, Te, Au); иридия и элементов гранитных магм (Sn, Cs). Для осмия характерны значимые положительная и отрицательная корреляция с Pb и Hg соответственно. О близкой генетической связи Pt, Ir, Os с породами протокристаллизации также свидетельствуют впервые обнаруженные минералы тугоплавких платиноидов и сперрилит, принадлежность которых к древним зональным и офиолитовым массивам практически доказана.

Выявленные геохимические особенности элементов платиновой группы в черных сланцах оскольской серии КМА в комплексе с результатами более ранних исследований наряду с полученной генетической информацией, позволяют более четко сформулировать локальные петро-геохимические критерии прогнозирования золото-платинометалльного оруденения тимского типа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (НШ - 2211.2008.5) и РФФИ (грант № 08-05-00158а).*

### *Литература*

Абрамов В.В. Золото-платинометалльное оруденение тимского типа в черносланцевых толщах КМА (геология, закономерности размещения, состав и генетические особенности) // Автореф. канд. дис. геол.-минерал. наук.: Воронеж.-2007.–24 с.

Перельман А.И. Геохимия: учеб. / А.И. Перельман // М.:Высшая школа.-1989.–527 с.

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

Чернышов Н.М., В.Г. Моисеенко, В.В. Абрамов Новые минеральные формы платиноидов в черносланцевом типе благороднометалльного оруденения КМА (Центральная Россия) // Доклады РАН.- 2008-Том 423.-№3.-С.379-382.

# ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА МЕГАКРИСТОВ ОЛИВИНА ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ УДАЧНАЯ-ВОСТОЧНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В НИХ

Алымова Н.В., Яковлев Д.А.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [alyмова@igc.irk.ru](mailto:alyмова@igc.irk.ru)*

Оливин, как известно, является одним из минералов мегакристной ассоциации. Неизменные мегакристы оливина в большинстве трубок чрезвычайно редки ввиду того, что вмещающие их кимберлиты практически повсеместно серпентинизированы. Уникальным исключением является трубка Удачная-Восточная, в которой встречен на глубине 400-500 м. блок неизменного кимберлита. Содержание мегакристов оливина в этом блоке колеблется от 1 до 10 % от общего объема породы. Форма мегакристов – эллипсоидно-округлая, угловато-обломочная. Размеры варьируют от 1 см до 5-6 см.

В настоящее время существует две гипотезы образования мегакристов оливина. Ряд исследователей считают их ксеногенными и рассматривают как мономинеральные обломки, появившиеся после дробления или после частичного плавления мантийных пород. Другие поддерживают противоположную точку зрения - кристаллизация происходила из кимберлитового расплава. Для решения столь спорного вопроса необходимо на современном уровне детально изучить как мегакристы, так и минеральные включения в них.

Оливин из трубки Удачная-восточная по цвету нами был условно разделен на две основные цветовые группы: 1) *светло-зеленые*, к которой можно отнести светло-зеленые, почти бесцветные, травяно-зеленые, зеленые, желто-зеленые разновидности; 2) *желто-бурые*: желтые, медово-желтые, бурые, темно-бурые.

Состав оливинов определялся рентгеноспектральным электронно-зондовым методом на приборе JXA-8200 фирмы «JEOL» (аналитик Л.Ф. Суворова), дуговой атомно-эмиссионной спектрометрией (аналитик Е.В. Шабанова), методом атомно-абсорбционной спектрометрии (аналитик О.А. Пройдакова).

По полученным данным мегакристы оливина характеризуются высокой магнизиальностью (36,93-53,65 мас. % MgO), широким диапазоном изменчивости железистости (4,07-15,47 мас. % FeO). Постепенное увеличение FeO в мегакристах оливина отражается в цветовом диапазоне, окраска меняется от светло-зеленой до бурой. Два максимума на гистограмме железистости соответствуют двум цветовым группам

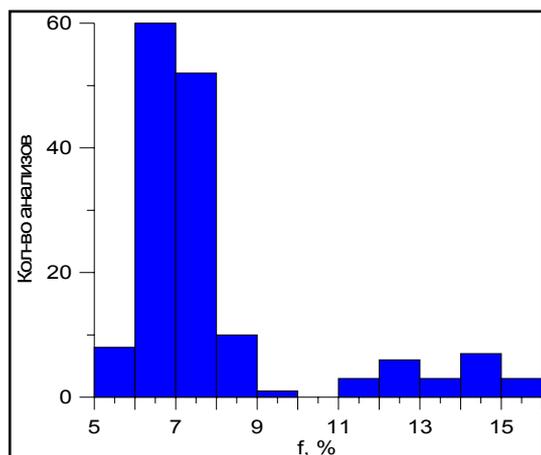


Рис. 1. Гистограмма железистости мегакристов оливина из трубки Удачная-Восточная.

светло-зеленых и желто-бурых оливинов трубки Удачная-Восточная (рис.1). Содержания FeO зеленых оливинов, как правило, не превышает 9 мас. %, желто-бурых обычно более 10 мас. % и выше.

Большинство элементов-примесей (Ni, Co, Ti, Cr, Mn, Zn) в мегакристаллах оливина обладает высокой информативностью. На графиках зависимости вышеперечисленных элементов с магнием (Mg/(Mg+Fe)\*100) группы светло-зеленых и железистых желто-бурых

оливинов образуют самостоятельные неперекрывающиеся между собой поля составов. Самыми высокими содержаниями Ni (2340-2671 г/т) и низкими содержаниями Co (100-125 г/т) характеризуются зеленые разновидности оливинов, желто-бурые, соответственно, наоборот (784-2010 г/т Ni; 127-157 г/т Co). Желто-бурые оливины обладают высокими, сильно варьирующими концентрациями Ti (136-364 г/т) и пониженными концентрациями Cr (в основном менее 60 г/т). Наблюдается также четкая тенденция увеличения Mn и Zn от светло-зеленых (560-720 г/т, 37-100 г/т) до желто-бурых (890-1110 г/т, 85-100 г/т) разновидностей мегакристов оливина (табл. 1).

Таблица 1. Микроэлементный состав мегакристов оливина из трубки Удачная-Восточная.

Элементы	Светло-зеленые оливины	Желто-бурые оливины
Ni	<u>2546</u> 2340-2671	<u>1444</u> 784-2010
Co	<u>114</u> 100-125	<u>138</u> 127-157
Ti	<u>52</u> 17-235	<u>259</u> 136-364
Cr	<u>144</u> 104-263	<u>47</u> 31-68
Mn	<u>661</u> 560-720	<u>1041</u> 890-1110
Zn	<u>53</u> 37-100	<u>94</u> 85-100

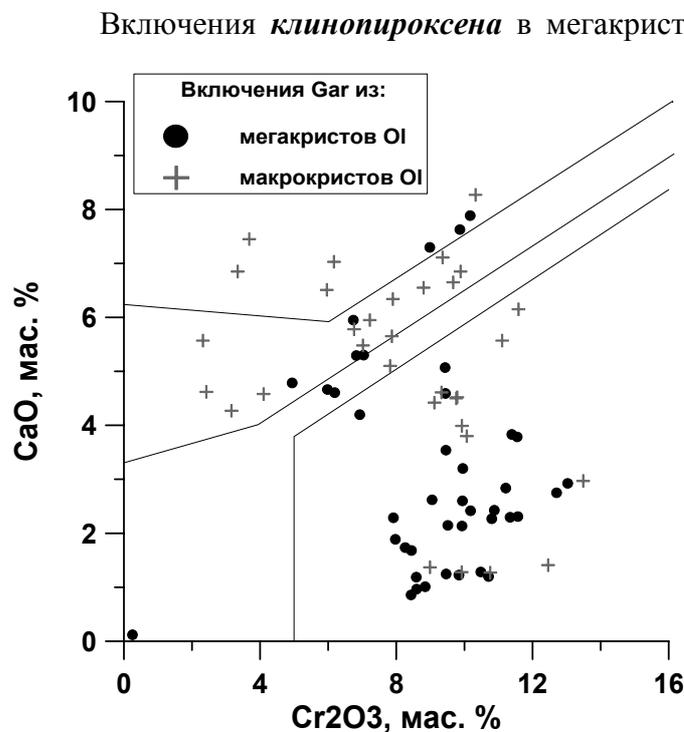
### **Кристаллические включения в мегакристаллах оливина**

Из всего объема изученных нами образцов примерно половина мегакристов имеет кристаллические включения других минералов (гранат, клинопироксен, хромшпинелид). Выделенные цветовые разновидности по нашим данным, а также данным К.Н. Егорова (1983) и С.И. Костровицкого (1986), отличаются различным набором минеральных

включений. Как правило, в зеленых оливинах наиболее распространены включения граната, хромшпинелида, значительно реже встречается клинопироксен и сульфиды. Желто-бурые оливины чаще всего содержат хромдиопсид, реже в них обнаруживаются гранат, сульфиды и совсем редко - пикроильменит, флогопит.

Включения *граната* обычно встречаются в виде округлых или овальных зерен размером 1-4 мм, нередко включения граната келифитизированы. В более магниальных оливинах зеленого цвета, отличающихся повышенными содержаниями Cr и Ni, распространены пироп малинового и красно-фиолетового цвета, в более железистых разновидностях оливина, характеризующихся повышенными содержаниями Ti, Ca, Mn и Zn – гранат оранжево-красного цвета.

Гранаты из включений в мегакристаллах оливина относятся к алмадин-пироповому ряду с варьирующими магниальностью и кальциевостью:  $100\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$  - от 74 до 85,5;  $100\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$  - от 6,9 до 31,6;  $100\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$  - от 3 до 17,6. Костровицким С.И. (1986, 2009) были изучены также макрокристаллы оливина (зерна размером до 1 см). Согласно классификации Н.В. Соболева (1974), основная часть последних попадает в поле лерцолитового парагенезиса, в то время как, большинство мегакристаллов - в поле дунит-гарцбургитового (рис. 2).



немного вытянутой формы имеют как мелкие (1-2 мм), так и довольно крупные для минерала размеры (6x3 мм). Клинопироксен по классификационной схеме Доусона (1983) представлен хромдиопсидом с широким диапазоном изменчивости магниальности (87,17-94,58 %), кальциевости (38,96-50,76 %) и хромистости (0,47-5,84 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в клинопироксене изменяется в пределах 1,38-4,46 %. Устанавливается высокая прямая корреляционная связь  $\text{Na}_2\text{O}$  с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из других корреляционных

Рис. 2. График зависимости  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -CaO для включений граната в мега- и макрокристаллах оливина.

связей обращает на себя внимание обратная зависимость между содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и окислами  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  (Костровицкий, 1986).

Включения *хромшпинелида*, как правило, идиоморфной, овальной или вытянутой, неправильной формы размером от 1 мм до 4-5 мм. Иногда встречаются очень мелкие (доли мм), рассеянные в образце округлые включения. Основными особенностями состава хромшпинелидов являются их относительно высокая магниальность (до 70,3 мас. %), широкий диапазон изменчивости  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (46,8-66,41 мас. %), высокие содержания  $\text{FeO}$  (более 25 мас. %). Для шпинелидов наиболее показательными и информативными являются графики зависимости  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})\cdot 100$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . На всех графиках обособляется группа хромшпинелидов так называемой «алмазной ассоциации» с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 62$  мас. %.

Обычно включения являются мономинеральными, ассоциации нескольких минералов встречаются значительно реже и исключительно в крупных мегакристаллах оливина. Например, были встречены совместно гранат + клинопироксен в желто-зеленом мегакристалле оливина, гранат + хромшпинелид в темно-зеленом и в желто-зеленом оливинах, клинопироксен + хромшпинелид в желто-буром.

#### *Генезис мегакристов оливина*

Напомним, что существуют две противоположные точки зрения на происхождение мегакристов оливина: 1) в результате кристаллизации из кимберлитового расплава, 2) за счет дезинтеграции мантийных пород.

Основным доказательством, приводимым сторонниками ксеногенного происхождения, является сходство состава оливина из мегакристов кимберлита и ультраосновных включений. Костровицким С.И. (2009) были обнаружены образцы из трубок Удачная, Интернациональная, насыщенные порфирукластами высокомагнезиального оливина угловато-обломочной формы, нередко содержащего кристаллические включения низкокальциевого высокохромистого граната, относящегося к дунит-гарцбургитовому парагенезису. По мнению авторов, это является подтверждением ксеногенного происхождения мегакристов высокомагнезиального состава. Подобный мегакристалльный оливин встречается и в других алмазоносных трубках, например, в трубках Заполярная, Новинка, Комсомольская-Магнитная (Верхнемунское кимберлитовое поле). Изучение состава кристаллических включений гранатов (Яковлев и др., 2005) подтвердило их принадлежность, в основном, дунит-гарцбургитовому парагенезису.

Особого рассмотрения заслуживают мегакристы оливина желто-бурого цвета с повышенной железистостью. Как правило, этот оливин ассоциирует с ильменитом, гранатом, реже клинопироксеном (Костровицкий и др., 2004) и составляет с ними одну низкохромистую высокотитанистую ассоциацию мегакристов. Мы предположили (Костровицкий, 1986, 2009), что желто-бурая группа макрокристов оливина с повышенной железистостью в трубке Удачная-Восточная образовалась за счет кристаллизации выплавки, первично обогащенной Fe, Ti, Ca. Оливин деформированных перидотитов отличается от мегакристов аналогичной железистости и в геохимическом плане - повышенной хромистостью и кальциевостью. Таким образом, можно предположить, что кристаллизация большей части желто-бурых мегакристов была связана с формированием кимберлитов.

Выводы:

1. Кимберлитовая трубка Удачная-Восточная характеризуется неоднородным по составу мегакристым оливином. Выделяются две генетические разновидности оливинов различных по химическому и микроэлементному составу. Зеленые оливины характеризуются повышенной магниальностью (92-94 %), повышенными концентрациями Ni, Cr и пониженными Co, Ti, Zn. Желто-бурые, соответственно, пониженной магниальностью (84-92 %), относительно низкими концентрациями Ni, Cr и повышенными Co, Ti, Zn.

2. Две генетические группы мегакристных оливинов содержат разные по составу ассоциации минеральных включений. Зеленые - высокомагнезиальный красно-фиолетовый пироп, хромит, сульфиды, реже - хромдиопсид; желто-бурые - хромдиопсид, сульфиды, железистый буровато-красный пироп, редко-ильменит, флогопит.

3. Предполагается, что высокомагнезиальные оливины в включениями граната дунит-гарцбургитового и шпинелидов высокохромистого (> 62 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) алмазного парагенезисов имеют ксеногенное происхождение. Вторая группа более железистых оливинов с включениями преимущественно лерцолитового парагенезиса, возможно, кристаллизовались из кимберлитового расплава.

*Авторы выражают благодарность снс С.И. Костровицкому за предоставленный материал, ценные советы и рекомендации во время написания данной работы.*

#### *Литература:*

Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них // Москва: Мир.-1983.-300 с.

Егоров К.Н. Последовательность кристаллизации оливина на мантийном этапе минералообразования кимберлитов // Доклады АН СССР.-1983.-Т.271.-№1.-С.174-178.

Костровицкий С.И. Геохимические особенности минералов кимберлитов // Новосибирск: Наука.-1986.-261 с.

Костровицкий С.И. и др. Клинопироксен-оливин-ильменитовая мегакристаллическая ассоциация из кимберлитов трубки Удачная // Доклады РАН. - 2004. - Т.396.- №1.- С.93-97.

Костровицкий С.И. Кимберлиты Якутской провинции (особенности петрохимического, минерального и изотопно-геохимического состава) - Автореф. докт. диссертации. Иркутск. - 2009. – 43 с.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии // Новосибирск: Наука. -1974. - 263 с.

Яковлев Д.А. и др. Состав минералов из кимберлитов Верхне-Мунского поля // Сборник трудов научн.-техн. конференции ИрГТУ. Иркутск. - 2005.- С. 156-161.

# ГЕОХИМИЯ ГРАНИТОВ ПРИМОРСКОГО КОМПЛЕКСА (ГРАНИТЫ МАССИВА Г. ТРЕХГЛАВЫЙ)

Базарова Е.П.

*Институт земной коры СО РАН,  
ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033, [bazarova@crust.irk.ru](mailto:bazarova@crust.irk.ru)*

Граниты приморского комплекса входят в состав Прибайкальского вулканоплутонического пояса, заложившегося в раннем протерозое вдоль системы глубинных разломов.

Выделяются две фазы внедрения приморских гранитов.

Первая фаза представлена в основном крупнозернистыми порфировидными, массивными и гнейсовидным биотитовыми и биотит-амфиболовыми гранитами, которые слагают большую часть площади.

Вторая фаза представлена среднезернистыми и мелкозернистыми биотитовыми гранитами, аплитами и гранит-порфирами, которые слагают небольшие массивы и жилы.

Геологами-съемщиками граниты приморского комплекса группируются в три массива: Бугульдейско-Ангинский, Улан-Ханский и массив г. Трехголового.

В состав более внимательно рассмотренного нами массива г. Трехголового входят преимущественно крупнозернистые, реже среднезернистые биотитовые и лейкократовые граниты, обычно порфировидные, а также лейкократовые граниты с гранофировой структурой, нередко со шлирами турмалина. С альбитизированными и грейзенизированными гранитами массива г. Трехголового связаны проявления оловянной, ниобиевой и висмутовой минерализации.

Петрографический состав всех гранитов приморского комплекса сходный. Главными породообразующими минералами являются кварц и калиевый полевой шпат, плагиоклаз присутствует в резко подчиненном количестве. Темноцветный минерал в изученных гранитах представлен биотитом. Граниты из всех массивов нередко содержат флюорит.

По химическому составу породы приморского комплекса представлены гранитами и лейкогранитами нормального и субщелочного рядов, что можно наблюдать на диаграмме  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})-\text{SiO}_2$  (содержание суммы щелочей до 8,44%). На диаграммах Харкера (Harker A., 1909) отмечается, что для гранитов массива г. Трехголового характерны наиболее высокие содержания  $\text{SiO}_2$  (до 78-80%) и пониженные  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$  и суммарного железа  $\text{FeO}^*$ . По своим химическим особенностям (повышенная

щелочность, низкие содержания  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ) граниты массива близки к гранитам А-типа (Склярлов Е.В. и др., 2001). На классификационных диаграммах Дж. Вейлина (Whalen J.V. и др., 1987) точки анализов гранитов массива г. Трехголовый в большинстве случаев укладываются в поле гранитов А-типа, отдельные попадают в поле фракционированных гранитов М, I, S-типов.

Граниты массива гольца Трехголовый обогащены относительно других массивов фтором (в среднем по 39 пробам 0,17%), рубидием (в среднем 440 г/т, максимально до 650 г/т), литием (в среднем 39 г/т, максимально до 130 г/т), цезием (до 25 г/т) и оловом (в среднем 11 г/т, максимально до 30 г/т). Эти особенности дают основание предполагать, что граниты массива по геохимической типизации Л.В. Таусона (Таусон Л.В., 1977) могут быть отнесены к гранитоидам плюмазитового редкометалльного ряда, которые широко проявлены в областях внутриплитового магматизма. Известно, что граниты данного типа особенно обогащены вышеперечисленными элементами в апикальных частях магматических тел.

При использовании классификационной диаграммы k-f (Великославинский Д.А., 1995) в поле эталонных гранитов рапакиви попадает около трети точек анализов (в основном граниты рр. Курга, Правая Иликта и верховьев р. Зундук), что показывает частичное сходство гранитов массива г. Трехголового с гранитами рапакиви.

Геохимические данные по гранитам массива г. Трехголового были использованы для определения геодинамических обстановок формирования данных пород. Большинство гранитов А-типа приурочено к областям внутриконтинентального растяжения и ассоциирует с внутриконтинентальными рифтами, однако граниты А-типа также могут быть связаны и с посторогенными событиями (Walter J.V. et al., 1982).

Были проведены расчеты по численному методу разделения позднеорогенных, посторогенных и анорогенных гранитов на основе данных по главным элементам. Согласно методу С. Агвала (Agrawal S., 1995) было проведено последовательное разделение на группы. Следуя этому методу, граниты исследуемого массива являются образованными в анорогенных условиях гранитами рапакиви.

Наиболее известными и используемыми для геодинамической классификации гранитоидов являются диаграммы Дж. Пирса (Pearce J.A. et al., 1984), использующие соотношения  $Rb-Y-Nb$  и  $Rb-Yb-Ta$ . Эти элементы оказались наилучшими дискриминантами между такими типами гранитов, как граниты океанических хребтов, внутриплитные граниты, граниты вулканических дуг и коллизионные граниты. На диаграмме  $Nb-Y$  граниты исследуемого массива распространяются на поля

внутриплитных гранитов, также захватывая поле гранитов вулканических дуг и коллизионных гранитов. На диаграмме Rb-(Y+Nb) точки анализов гранитов массива г. Трехголового занимают поля внутриплитных и коллизионных гранитов. Таким образом, для данных гранитов эти диаграммы оказались мало информативными.

Также для геодинамического разделения гранитоидов была использована дискриминационная схема и ряд диаграмм, предложенных П. Мениаром и Ф. Пикколи (Maniar P.D., Piccoli P.M., 1989). В пределах двух больших групп – орогенные и анорогенные гранитоиды – ими выделяется семь типов гранитов. Среди анорогенных это – гранитоиды, связанные с рифтами (RRG), гранитоиды континентальных эпиорогенных поднятий (CEUG) и океанические плагиограниты. Содержание в исследуемых гранитах  $K_2O$  более 1% отличает их от океанических плагиогранитов. На диаграмме  $Al_2O_3-SiO_2$ , так же, как и на диаграмме  $Fe^*/(FeO^*+MgO)-SiO_2$ , граниты массива г. Трехголового занимают поля гранитоидов, связанных с рифтами (RRG), и гранитоидов континентальных эпиорогенных поднятий (CEUG), частично захватывая поле посторогенных гранитоидов (POG). Принимая то, что по численному методу граниты исследуемого массива можно считать анорогенными, можно попытаться разделить граниты RRG и CEUG на основе диаграммы  $TiO_2-SiO_2$ . Отмечается, что граниты рр. Курга, Пр. Иликта и частично граниты верховьев р. Зундук имеют более высокие содержания  $TiO_2$ , что характерно для гранитоидов, связанных с рифтами.

Таким образом, можно предполагать, что граниты первой фазы массива г. Трехголового являются гранитами А-типа, близкими по составу к эталонным гранитам рапакиви, анорогенными, предположительно сформировавшимися в геодинамической обстановке рифтов и континентальных эпиорогенных поднятий.

#### *Литература:*

- Великославинский Д.А. Проблема гранитов рапакиви - М.: Наука.-1995.-С.28.
- Склярёв Е.В. и др. Интерпретация геохимических данных //М.: Интермет Инжиниринг.-2001.-С.52–101.
- Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов - М.: Наука.-1977. – 280 с.
- Agrawal S. Discrimination between late-orogenic, post-orogenic and anorogenic granites by major element composition // J. Geology.-1995.-V.103.-P.529–537.
- Harker A. The natural history of igneous rocks - Methuen. London. –1909.
- Maniar P.D., Piccoli P.M. Tectonic discrimination of granitoids // Geol.Soc.Am.Bull. –1989. –V.101. – P.635–643.

Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks // *J. Petrol.* – 1984. – V.25. – P.956–983.

Walter J.V., Orvill P.M. Volatile production and transport in regional metamorphism // *Contrib.Mineral.Petrol.* – 1982. – V.79. – P.252–257.

Whalen J.B., Currie K.L., Chappel B.W. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis // *Contrib.Mineral.Petrol.* – 1987. – V.95. – P.407–419.

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГЕОХИМИИ УЛЬТРАМАФИТОВ ИЛЬМЕНОГОРСКОЙ СДВИГОВОЙ ЗОНЫ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Банева Н.Н.

*Институт геологии и геохимии УрО РАН,  
Почтовый переулок, 7, Екатеринбург, 620075, [baneva@igg.uran.ru](mailto:baneva@igg.uran.ru)*

Ультрамафиты широко развиты в Ильменогорской сдвиговой зоне. В большинстве они представлены мелкими будино- и линзообразными телами тальк-антофиллитовых, тальк-карбонатных, тремолит-антофиллитовых, оливин-энстатитовых, энстатит-диопсидовых и других пород размером от нескольких см до метров и десятков метров.

Вначале метагипербазиты относились к раннегеосинклинальной дунит-гарцбургитовой (офиолитовой) ассоциации (Метаморфические..., 1971). Позже было выдвинуто представление об их рифтогенной природе (Варлаков, 1981; Варлаков и др., 1998). Все ультрамафиты рассматривались как рифейские аповулканические породы, приуроченные к определенным стратиграфическим горизонтам в архей-протерозойском амфиболит-гранулитовом "ядре антиклинория".

Однако, было установлено, что в так называемом "ядре антиклинория" преобладающими являются не гнейсы и амфиболиты, а гранитоидные бластомилониты (Ворошук, Русин, 2003). Они содержат многочисленные включения мафит-ультрамафитовых пород, которые распространены по всей сдвиговой зоне. Ильменогорская зона представляет собой глубинный фрагмент постколлизиионного регионального сдвига, в котором сохранились блоки мафит-ультрамафитовых пород.

Было выдвинуто представление о их генетической связи с мантийным мафит-ультрамафитовым магматизмом и принадлежности к щелочно-ультраосновной интрузии центрального типа (Русин и др., 2006). Оценка количественных параметров метаморфизма бластомилонитов сдвиговой зоны показала, что они отвечают повышенным давлениям флюида (до 10-13 кбар) и средним температурам (400-500°C). Для "сланцевого обрамления" характерны те же температуры, но давление составляет 3-4 кбар.

На основании нормативных пересчетов установлено, что породы мафит-ультрамафитовой ассоциации в "сланцевом обрамлении" и в осевой зоне сдвига показывают обязательное присутствие нормативных оливина и нефелина и относятся к щелочному ряду (мейтельгит-якупирингитовая серия). Этот же вывод находит подтверждения в ISP-MS данных по геохимии ультрамафитовых пород Ильменогорской зоны.

Нами (Банева и др., 2009) были получены новые геохимические данные, которые позволяют пересмотреть устоявшиеся представления о геологии и структуре района. Анализ геохимических данных выявляет специфичность ультрамафитов не только в количественных содержаниях, но и в распределении редких и редкоземельных элементов, а также в индикаторных отношениях. Прежде всего, это очень высокие содержания редкоземельных элементов, сумма которых в большинстве проб изменяется от 27 до 100 ppm, иногда достигает 350-360 ppm. На спайдер-диаграммах (рис. 1, 2) видна однотипность трендов дифференциации с явным обогащением легкими лантаноидами ( $La/Sm =$  от 3,3 до 81,9,  $Ce/Yb =$  от 4,7 до 99,7). В ультрамафитах всех других габбро-гипербазитовых комплексов Урала преобладает хондритовый тип распределения, иногда с повышением концентрации тяжелых РЗЭ либо некоторым уменьшением легких лантаноидов (Ферштатер, Беа, 1996; Шмелев, 2005). В сравнении с примитивной мантией (рис. 2) ультрамафиты Ильменогорской зоны в большинстве своем характеризуются повышенными содержаниями Rb, Ba, K, Nb, La, Ce, Pb и пониженными концентрациями Ti, V, Ni, Cr. Тренды распределения редких элементов, в совокупности с индикаторными отношениями ( $Nb/Ta = 16$ ,  $Zr/Hf = 43$ ,  $U/Th = 16$ ,  $Ce/Yb = 2,5$ ), показывают геохимическую специфичность мафит-ультрамафитовых пород. Пределы колебаний индикаторного отношения Sm/Nd, составляют 0,0997-0,2071 (Балашов и др., 2008). Вышесказанное указывает на вероятную принадлежность ультрамафитов Ильмен к обогащенной мантии (Hofmann, 1997).

В данных по щелочноземельным элементам (рис. 3) наблюдаются высокие концентрации в породах Sr (до 193 ppm) и, особенно, Ba (до 737 ppm), что явно отличает их от всех других ультрамафитовых комплексов Урала.

Индикаторное отношение  $Sr/Ba = 0,37$  близко по значению некоторым типам ультрамафитов щелочно-ультраосновных комплексов (Капустин, 1983), что можно отнести к дополнительным аргументам о формационной принадлежности ультрамафитов Ильмен (Русин и др., 2006). Полученные в последнее время новые данные по изотопии Nd и Sr (рис. 4), свидетельствуют о связи ультрамафитов с обогащенными мантийными резервуарами типа EM1 и EM2 (Hofmann, 1997).

Таким образом, на основании всех имеющихся аналитических данных, можно утверждать, что ультрамафиты Ильменогорской сдвиговой зоны обладают геохимической спецификой, связанной с принадлежностью их к обогащенной мантии. Повышенные содержания в них редких и редкоземельных элементов, тренды их распределения и индикаторные отношения согласуются с выводами (Русин и др., 2006) о

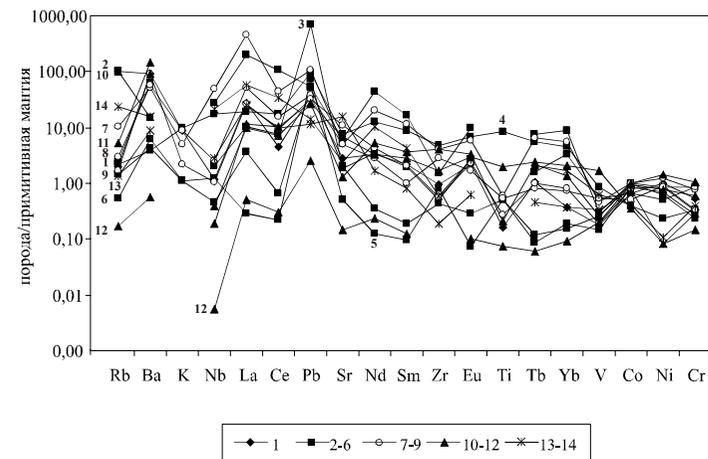
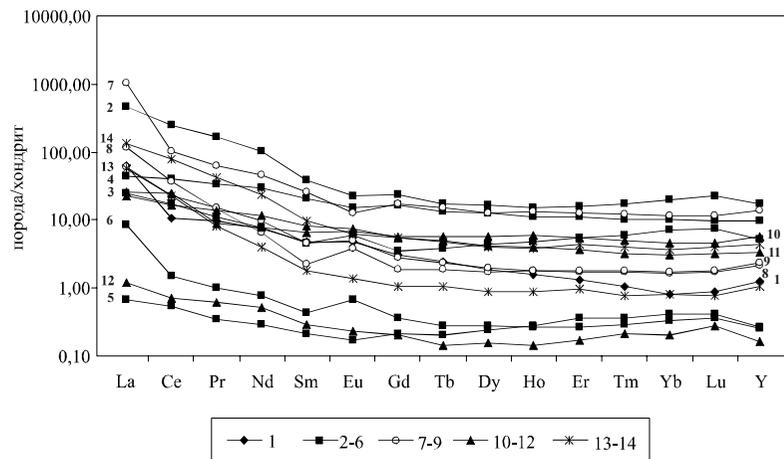


Рис. 1. Диаграмма распределения редких земель в ультрафитах Ильменогорской сдвиговой зоны

Рис. 2. Спайдер-диаграмма распределения редких элементов в ультрафитах Ильменогорской сдвиговой зоны

1 – Район дер. Уразбаево: антофиллитовая порода; 2-6 – Кыштымский опорный разрез: 2 – оливин-пироксен-актинолитовая порода, 3 – гипербазит, 4 – пироксенит, 5 – хромшпинелевый энстатит, 6 – серпентинизированный гипербазит; 7-9 – Осиновый мыс: 7 – серпентинит, 8 – вебстерит, 9 – серпентинит по вебстериту; 10-12 – Няшевский массив: 10, 11, 12 – серпентиниты; 13-14 – Булдымский массив (Недосекова и др.): 13, 14 – слабо измененные гипербазиты

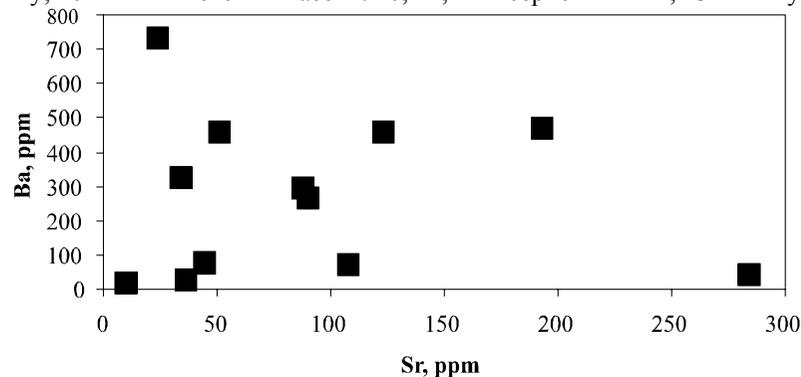


Рис. 3. Соотношение Sr-Ba в ультрафитах Ильменогорской зоны

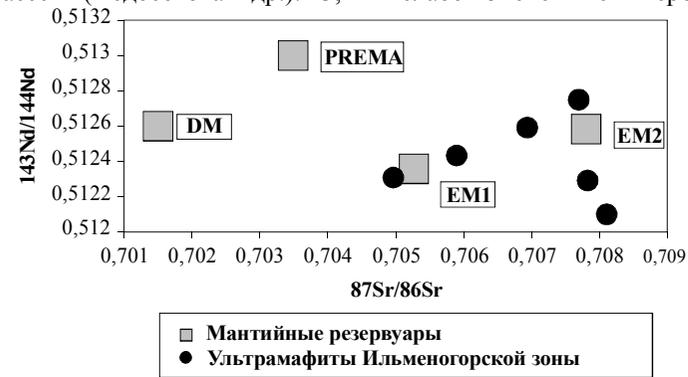


Рис. 4. Соотношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}/^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в ультрафитах Ильменогорской зоны. EM1, EM2 – обогащенная мантия; DM – деплетированная мантия; PREMA – примитивная мантия (Hofmann, 1997)

сохранности в зоне регионального сдвига фрагментов щелочно-ультраосновной ассоциации платформенного типа. Результаты изотопных данных, указывающие на однотипность мантийных резервуаров для ультрамафитов и карбонатитов, свидетельствуют о том, что щелочные породы зоны сдвига являются производными глубинного мантийного магматизма.

### *Литература:*

Балашов Ю.А., Балашова Л.Г., Константинова Л.И. Глубинная зональность литосферы как причина разнообразия щелочного магматизма: изотопно-геохимические критерии // Геохимия магматических пород. Школа «Щелочной магматизм Земли». Санкт-Петербург.-2008.-С. 14-16.

Банева Н.Н., Медведева Е.В., Русин А.И. Геохимические особенности ультрамафитов Ильменогорской сдвиговой зоны // Ежегодник-2008. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН.-2009.- в печати.

Варлаков А.С. Рифтогенные доэвгеосинклинальные офиолиты в допалеозойской истории Урала // Эволюция офиолитовых комплексов. Свердловск.-1981.-С. 34-48.

Варлаков А.С., Кузнецов Г.П., Кораблев Г.Г., Муркин В.П. Гипербазиты Вишневогорско-Ильменогорского метаморфического комплекса (Южный Урал) - Миасс: ИМин УрО РАН.-1998.-195с.

Ворошук Д.В., Русин А.И. Опорный геологический разрез средней части Ильменогорско-Сысертской полиметаморфической зоны // Путеводитель геологических экскурсий. Екатеринбург: УрО РАН.-2003.-С. 64-95.

Ильменогорский комплекс магматических и метаморфических пород // Тр. ИГЗ. Свердловск,-1971.- Вып. IX.-158 с.

Капустин Ю.Л. Геохимия стронция и бария в породах карбонатитовых комплексов // Геохимия.-1983.-№ 7.-С.931-944.

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

Ферштатер Г.Б., Беа Ф. Геохимическая типизация уральских офиолитов // Геохимия.-1996.-№3.- С.195-218.

Шмелев В.Р. Магматические комплексы зоны главного уральского разлома (Приполярный сектор) в свете новых геохимических данных // Литосфера.-2005.-№ 2.-С.41-59.

Hofmann A.M. Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism// NATURE.-1997.-V.385/16.- P.219-229

# ГЕОХИМИЯ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ МЕТАБАЗИТОВ ИЗ АРХЕЙСКИХ СЕРЫХ ГНЕЙСОВ БАЙДАРИКСКОГО БЛОКА (ЦЕНТРАЛЬНАЯ МОНГОЛИЯ)

Беляев В.А.

*Научный руководитель – к. г.-м. н. Горнова М.А.  
Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [belyaev@igc.irk.ru](mailto:belyaev@igc.irk.ru)*

Возникновение и эволюция архейской коры – одна из фундаментальных проблем геологии. Наиболее ранняя протоконтинентальная кора представлена серыми гнейсами тоналит-грандьеит-гранодиоритовой ассоциации (ТТГ). Эта серия пород была сформирована за счет частичного плавления метабазитового источника (Martin, 1994). Среди архейских серогнейсовых комплексов часто присутствуют линзы, будины, субсогласные тела, представленные метаморфизованными базитами и ультрабазитами. Разными исследователями эти тела интерпретируются как останцы ранней базит-ультрабазитовой коры Земли (Богатиков и др., 1991) или как ксенолиты зеленокаменных поясов (Конди, 1983). Однако в целом основные и ультраосновные породы серогнейсовых комплексов недостаточно изучены. Цель данной работы – геохимическое сопоставление метабазитов из серогнейсового комплекса Байдарикского блока с вулканитами архейских зеленокаменных поясов.

Байдарикский блок Дзабханского микроконтинента входит в состав Центрально-Азиатского складчатого пояса. Байдарагинский комплекс кристаллического основания Байдарикского блока сложен серыми гнейсами с подчиненным количеством основных кристаллических сланцев. Возраст метаморфизма байдарагинского серогнейсового комплекса – 2,65-2,5 млрд. лет (Козаков и др., 2007).

Тела метабазитов имеют линзовидную и будинообразную форму и залегают субсогласно с вмещающими гнейсами, контакты рассланцованы. Размер метабазитов – до первых метров. По петрографическим особенностям среди них выделены две группы пород.

Пироксен-роговообманково-плагиоклазовые кристаллические сланцы имеют гранобластовую или гетеробластовую структуру и массивную текстуру; размер зерен от 0,3 до 2 мм. Они сложены одним или двумя пироксенами, обыкновенной роговой обманкой и средним плагиоклазом, рудный минерал – магнетит. Ассоциация

ортопироксен + клинопироксен (часть кристаллических сланцев) свидетельствует о гранулитовом метаморфизме.

Тальк-амфиболовые сланцы обладают гранобластовыми, гранонематобластовыми и фибробластовыми структурами, массивными и сланцеватыми текстурами. Размер зерен от 0,3 до 3 мм. Среди слагающих минералов преобладают амфиболы (роговая обманка и/или тремолит-актинолит) и тальк, иногда присутствует слюда биотит-флогопитового состава. Рудные минералы – магнетит и пирит.

С помощью петрохимических диаграмм в координатах  $\text{SiO}_2\text{-CaO+TiO}_2\text{+Fe}_2\text{O}_3^*\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$  установлена первично-магматическая природа метабазитов. На классификационной диаграмме  $\text{Al-(Fe+Ti)-Mg}$  точки составов метабазитов попадают в поля базальтовых коматиитов и Fe-базальтов.

По соотношениям главных и редких элементов среди изученных метабазитов выделено три серии.

**Серия I – Al-недеплетированные коматииты.** Они имеют повышенные содержания MgO (24-8%), Cr (4800-400 ppm), Ni (950-100 ppm), высокую и умеренную магнезиальность ( $\text{Mg\#} = 0,7\text{-}0,4$ ). Часть проб характеризуется высоким  $\text{SiO}_2$  (50-53 %) при высоком MgO (20-24 %). Отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  близко к хондритовому значению ( $= 22$ ) и сходно с таковым для Al-недеплетированных коматиитов (Arndt, 1994). Спектры редких земель имеют различное обогащение LREE ( $(\text{La/Sm})_{\text{PM}} = 1\text{-}3,6$ ), не характерное для Al-недеплетированных коматиитов, и недифференцированный вид для средних – тяжелых REE ( $(\text{Gd/Yb})_{\text{PM}} = 0,9\text{-}1,2$ ) на уровне, в 1,5-4 раза превышающем концентрации в примитивной мантии. На мультиэлементной диаграмме наблюдается относительное обогащение Th, La, Ce при обеднении Nb и Ti (рис. 1).

Al-недеплетированные коматииты I серии обладают следующими свойствами, свидетельствующими о контаминации архейской континентальной корой (ТТГ-материалом): повышенное содержание  $\text{SiO}_2$ , обогащение Th, La, Ce и обеднение Nb и Ti (Hollings, Kerrich, 1999). На основании спектров несовместимых элементов и соотношений  $(\text{Nb/Th})_{\text{PM}} - (\text{La/Sm})_{\text{PM}}$  вклад архейской континентальной коры оценивается в 3-20 %. Такие высокие степени контаминации возникают при прохождении коматиитовых магм сквозь континентальную кору.

Коматииты Al-недеплетированного типа найдены в многочисленных зеленокаменных поясах, преимущественно позднеархейского возраста. В настоящее время коматииты считаются производными мантийно-плюмового магматизма (Arndt, 1994).

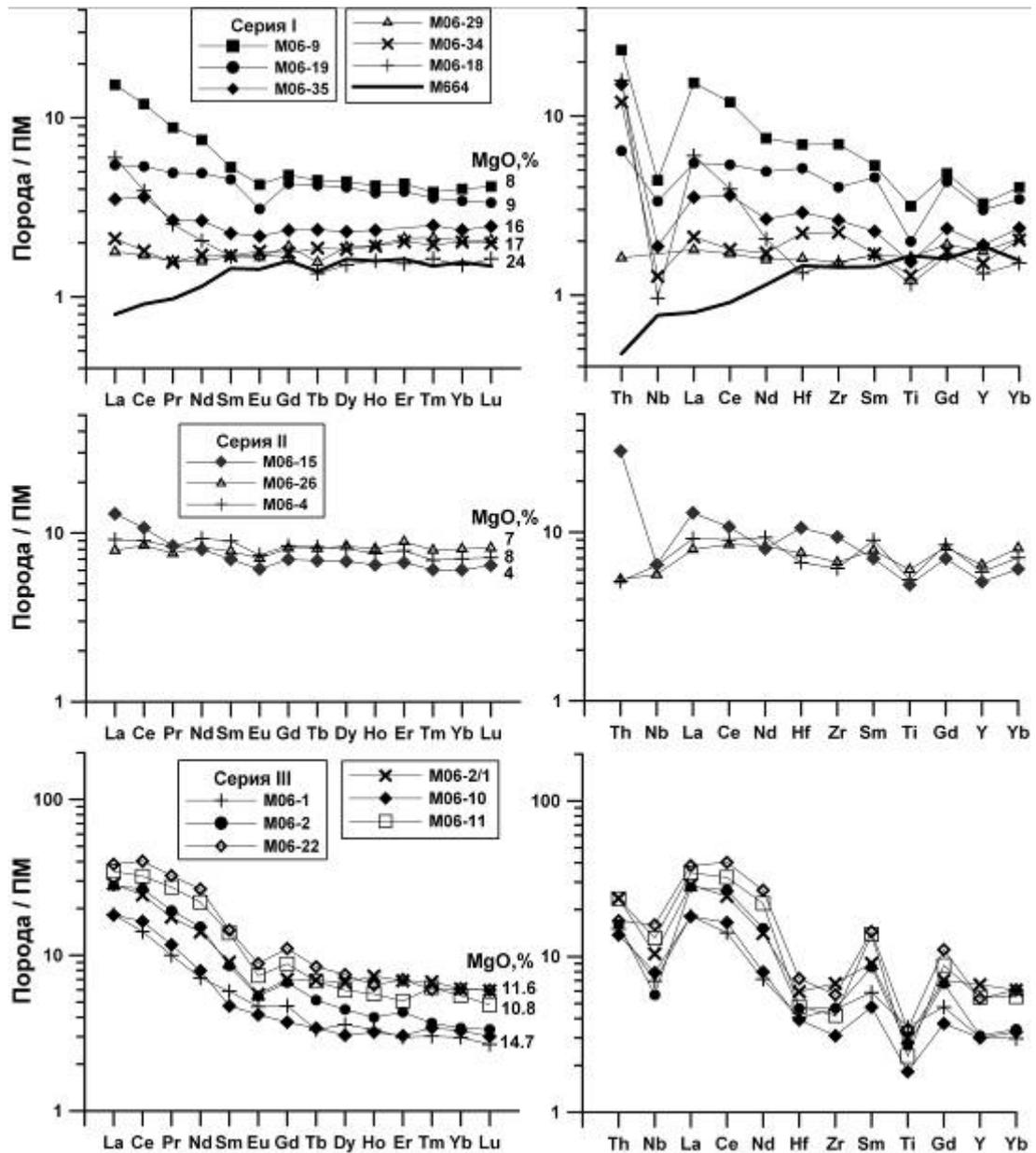


Рис. 1. Нормированные к примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989) концентрации редкоземельных и редких элементов в метабазитах байдарагинского комплекса Байдарикского блока. Показан спектр Al-недеплегированного коматиита M664 (Arndt, 1994).

**Серия II – платобазальты.** Эти породы обладают умеренным содержанием MgO (8-4%), Ni (120-50 ppm), Cr (230-130 ppm), и низкой магнезиальностью ( $Mg\# = 0,35-0,2$ ). Одна проба показывает обогащение LREE, тогда как в двух других образцах оно отсутствует ( $(La/Sm)_{PM} = 1,9$  и 1 соответственно). Распределение MREE-HREE недифференцированное ( $(Gd/Yb)_{PM} = 1-1,2$ ), на уровне 6-8 концентраций в примитивной мантии (рис. 1). Проба, обогащенная LREE, обеднена Nb, Ti и обогащена Th и  $SiO_2$ , что является признаком коровой контаминации. По соотношениям  $(Nb/Th)_{PM} - (La/Sm)_{PM}$  степень ее контаминации архейской корой оценена в 5 %.

Породы серии II благодаря умеренному MgO и пологому распределению REE сходны с базальтами океанических плато, остатки которых присутствуют в раннедокембрийских зеленокаменных поясах. Образование платобазальтов обычно связывается с действием мантийных плюмов (Kerr, Mahoney, 2007).

**Серия III – базальты.** Они характеризуются повышенными концентрациями MgO (15.7-10.8 %), Ni (680-130 ppm) и Cr (1600-500 ppm), и имеют разброс содержаний Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6-13 %). Спектр LREE наклонный ((La/Sm)<sub>PM</sub> = 2,4-3,8), распределение HREE в двух пробах пологое, а в остальных слабо дифференцированное ((Gd/Yb)<sub>PM</sub> = 1,1-1,2 и 1,6-2,0, соответственно). На мультиэлементных диаграммах отчетливо выражены отрицательные аномалии по высокозарядным элементам – Nb, Hf, Zr, Ti (рис. 1). Несмотря на относительное обеднение Nb, концентрации этого элемента довольно высокие – 4-11 ppm.

Относительное обеднение HFSE в базальтах III серии на первый взгляд говорит об их сходстве с островодужными базальтами. Однако против этого свидетельствуют высокие содержания Nb в базальтах серии III. Повышенные содержания Nb характерны для обогащенных Nb базальтов (NEB), найденных в современных островных дугах и архейских зеленокаменных поясах. Происхождение NEB связывается с частичным плавлением субдуцирующей плиты и метасоматозом мантийного клина образующимися адакитовыми выплавками (Sajona et al., 1996). Несмотря на близкие содержания Nb, NEB имеют большие концентрации Zr, Hf, Ti, чем породы серии III.

По-видимому, для объяснения происхождения пород третьей группы необходимо привлечь трехкомпонентный источник, состоящий из обедненной MORB-мантии, обогащенного OIB-компонента, и субдукционного компонента (флюида из субдуцирующей плиты). При этом повышенные концентрации HFSE могут быть следствием влияния OIB-компонента.

### **Выводы**

Метабазиты серий I и II представляют собой производные мантийно-плюмового магматизма – коматииты и толеитовые базальты. Они контаминированы еще более древним ТТГ-материалом (уже существовавшая континентальная кора). Разобщенные фрагменты метабазитов могли первоначально представлять собой подводящие каналы коматиит-толеитовых магм, фрагменты которых остались в архейской ТТГ-коре. Это подтверждается высокими степенями контаминации метабазитов (до 20 %).

Формирование III группы метабазитов происходило при участии трех компонентов: MORB-мантии, обогащенного компонента OIB и субдукционного компонента. Обеднение

HFSE возникло вследствие важного петрогенетического процесса, для понимания которого необходимы дальнейшие исследования.

*Литература:*

Богатиков О.А., Симон А.К., Пухтель И.С. Ранняя кора Земли: геология, петрология, геохимия // Ранняя кора: ее состав и возраст.-М.: Наука.-1991.-С.15-26.

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

Конди К. Архейские зеленокаменные пояса // М.: Мир.-1983.-390 с.

Arndt N.T. Archean komatiites / K.C. Condie (Ed.) // Archean Crustal Evolution. Elsevier.-1994.-P.11-44.

Hollings P., Kerrich R. Trace element systematics of ultramafic and mafic volcanic rocks from 3 Ga North Caribou greenstone belt, northwestern Superior Province // Precambrian Research.-1999.-V.93.-P.257-279.

Kerr A.C., Mahoney J.J. Oceanic plateaus: problematic plumes, potential paradigms // Chemical Geology.-2007.-V.241.-P.332-353.

Martin H. The Archaean grey gneisses and the genesis of continental crust / K.C. Condie (Ed.) // Archean Crustal Evolution. Elsevier.-1994.-P.205-259.

Sajona F.G., Maury R.C., Bellon H., et al. High field strength element enrichment of Pliocene-Pleistocene island arc basalts, Zamboanga Peninsula, Western Mindanao (Philippines) // Journal of Petrology.-1996.-V.37.-№ 3.-P.693-726.

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

## **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОРУНДА МАГМАТИЧЕСКОЙ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (ЗАПАДНЫЙ СИХОТЭ-АЛИНЬ)**

Буравлева С.Ю., Карась О.А., Шабанова Ю.А, Одариченко Э.Г.

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,  
пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022,  
[s\\_buravleva@yahoo.com](mailto:s_buravleva@yahoo.com)*

Потенциал Дальнего Востока на предмет камнесамоцветного сырья изучен недостаточно, хотя существуют большие перспективы развития этой базы.

Корунд относится к полигенным минералам и может кристаллизоваться как непосредственно из магматического расплава, так и в результате процессов метаморфизма и метасоматоза. Острая дискуссия в публикациях последних лет, посвященных происхождению корундов, связана с обсуждением генезиса россыпных корундов магматической генетической группы (Ананьев, 1998; Odarichenko, 2004; Pakhomova, 2006; Visotsky, 2002).

Целью исследования является получение объективной информации о геологическом строении, петрологии, геохимии месторождений и проявлений корунда, как россыпных, так и коренных, а также о физико-химических условиях образования корунда для решения вопроса о его происхождении. Основная задача – изучение корундов из россыпей и формирование представлений о механизме их образования, а также выявление геологических формаций, с которыми пространственно и генетически могут быть связаны месторождения и проявления корундов.

Согласно фондовым материалам, в пределах Самаркинского террейна широко распространены проявления корунда в виде россыпей, обнаруженных в процессе поисковых и разведочных работ на рудные полезные ископаемые (золото, олово, вольфрам и др.).

Последние два года на территории Дальнего Востока изучались перспективные участки на обнаружение корунда. Район исследований, участок «Березовый», расположен в юго-западной части Хабаровского края в бассейне верхнего течения реки Мухен, в зоне сочленения складчатых структур Сихотэ-Алиня и Средне-Амурской депрессии, в междуречье р. Пунчи, верховий р.р. Мухена, Си и Немпту.

Район сложен осадочными и магматическими комплексами и представляет собой зону контакта гранитоидов хунгарийской серии с глинистыми сланцами, песчаниками,

алевролитами джаурской серии, расположенных в пределах Самаркинского террейна Сихотэ-Алиня. В состав интрузивов хунгарийской серии входят высокоглиноземистые двуслюдяные кордиеритсодержащие мелаграниты. Среди гранитоидов этой серии известны двуслюдяные кордиеритовые граниты (Изох, 1967), иногда с гранатом, в которых в виде аксессуарных минералов постоянно присутствуют апатит, ильменит, циркон, реже андалузит, силлиманит, пироксен, пирит. Кордиерит чаще всего замещен криптозернистым веществом (пинитом), переходящим в серицитоподобный агрегат, наряду с которым развиты агрегаты серицита и мусковита.

Для химического состава хунгарийских гранитов характерна пересыщенность глиноземом. Калий в рассматриваемых гранитах всегда заметно преобладает над натрием, значительная часть калия заключена в слюдах.

После частичной обработки полевых материалов в гранитоидах массивов хунгарийской серии нами установлены высокоглиноземистые фации двуслюдяных гранитов, содержащих кордиерит, силлиманит, андалузит, гранат и перспективных на обнаружение корундов.

Высокая глиноземистость обусловлена присутствием кордиерита ( $Al_2O_3=35\%$ ), слюдяных и глинистых агрегатов ( $Al_2O_3=40-37\%$ ), развитых по нему. При этом величина коэффициента глиноземистости 0,5-0,6 связана с существенно натриевым составом плагиоклаза, который содержит не более 10-15% CaO, и содержанием  $Al_2O_3$  в полевых шпатах 15-20%. Гранитоиды хунгарийской серии относятся к лейкократовым породам, бедным элементами группы железа, поэтому в них при избытке глинозема может кристаллизоваться и кристаллизуется корунд, как избыточный компонент при процессах контактового метаморфизма – ороговикования, грейзенизации, метасоматозе, сопровождающих становление гранитоидных массивов как хунгарийских, так и более поздних.

Для исследования поведения редкоземельных элементов в гранитоидах из разных массивов хунгарийской серии выполнен спектральный анализ (масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500с, ДВГИ ДВО РАН) и построена диаграмма распределения РЗЭ, на которой наблюдаемый Eu-минимум может косвенно указывать на кристаллизационную дифференциацию пород изучаемого комплекса. Фазы (фации) более основного состава слабо выражены.

При изучении шлифов в биотитовых гранитах обнаружены: кордиерит, замещенный корундом, агрегатные псевдоморфозы пинита по кордиериту, гранат в грейзене, топаз с гранатом в грейзене.

В россыпи установлены корунды, цирконы, шпинель, гранат, анатаз, пироксены. Кристаллы корундов представлены гексагональными призмами с базальными пинакоидами, а также многочисленными мелкими окатанными кристаллами и их обломками. Отдельные камни имеют размер 5x7 мм. Корунды участка «Березовый» имеют различные оттенки: пурпурные, розовые, молочно-синие, коричневые, некоторые кристаллы имеют пятнистую окраску. Фантазийные шелковистые корунды имеют таблитчатый облик. В разрезах наблюдается ростовая зональность.

Для уточнения минерального состава корундов, а также включений в них, часть кристаллов исследована с помощью четырехканального микроанализатора JXA-8100 (ДВГИ ДВО РАН). Большинство корундов содержит примесь  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Лейкосапфиры содержат примесь  $\text{TiO}_2$ . В корундах обнаружены минеральные включения: шпинель состава  $\text{MgO}$  8,71 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  59,92 %,  $\text{MnO}$  0,43 %,  $\text{FeO}$  28,46 %, ильменит, рутил, гранат. Установлены также минеральные фазы, близкие по составу к полевым шпатам и глинистым минералам.

Для определения источника минерального вещества чаще всего используется комплекс геологических, минералогических и геохимических признаков, которые, при безусловной важности для решения проблемы, являются качественными и вероятностными. В связи с этим, современная минералогия кроме перечисленных признаков, требует привлечения методов термобарогеохимии, с помощью которых можно получить максимально точные сведения об условиях кристаллизации минерала. Для изучения флюидных включений использовался NIKON E – 600 POL Optical Microscope for Geological Studies, Jeol (Япония) и Heating / Cooling NIKON E – 600 POL Microscope.

В корундах в большом количестве обнаружены минеральные и флюидные включения. Флюидные включения представлены первичными расплавленными и комбинированными включениями. Большинство включений, размер которых превышал 10 микрон, взорвались при нагревании до 1000°C. Первичные расплавленные включения содержат разное наполнение: количество флюида от 5-7% до 40%. Неоднородность фазового состава первичных расплавленных включений свидетельствует о гетерогенности расплава. Фазовый состав первичных расплавленных включений не установлен из-за малых размеров, поэтому были изучены закаленные стекла. Закаленные стекла сохранившихся первичных расплавленных включений размером 10-15 микрон были исследованы на четырехканальном микроанализаторе JXA-8100 (ДВГИ ДВО РАН).

В результате изучения состава первичных расплавных включений установлено, что стекла включений представляют собой сиенитовый расплав с содержанием  $\text{SiO}_2$  46-54%, обогащенный Sr, Ti, Ce, Zr, Sc, Mo.

Дальнейшие исследования позволят реконструировать условия корундообразования, а также сделать выводы о предпочтительных минеральных ассоциациях корунда и потенциальной корундоносности изучаемых пород.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-05-12029; грант ДВО РАН проект № 09-3-В-08-450.*

#### *Литература:*

Ананьев А.С., Ананьева Т.А., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. Благородные корунды и цирконы из россыпей Приморья // Зап. ВМО.-1998.-№ 4.-С.120-125.

Изох Э.П., Русс В.В., Кунаев И.В., Наговская Г.И. Интрузивные серии северного Сихотэ-Алиня и нижнего Приамурья, их рудоносность и происхождение // Москва: Наука.-1967.-С.49-68.

Odarichenko E.G., Reiph F.G., Zalishchak B.L., Pakhomova V.A. Corundum genesis according to termobarogeochemical data (the Nezametnoye deposit, Primorski Region) // Bulletin of FEB RAS.-2004.-№5.-P.110-121.

Pakhomova V.A., Zalishchak B.L., Tishkina V.B., Lapina M.I., Karmanov N.S. Mineral and melt inclusions in sapphires as an indicator of condition of their formation and origin // Australian Gemmologist.-2006.-Vol.22.-№11.-P.508-511.

Visotsky S.V., Shcheka S.A., Nechaev V.P. etc. First sapphire findings in Cainozoic alkali-basaltic volcanoes of Primorye // Reports of the Academy of Science.-2002.-Vol.387.-№ 6.-P.806-810.

# ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТРАППОВ ВЕРХОВЬЕВ Р. ОЛЕНЕК И БАССЕЙНА Р. АЛАКИТ

Васильева А.Е., Копылова А.Г.

*Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН,  
пр. Ленина, 39 Якутск, 677980, [lexy\\_v@rambler.ru](mailto:lexy_v@rambler.ru)*

В настоящей работе приводятся результаты исследования траппов северо-восточного борта Тунгусской синеклизы (верхнее течение р. Оленек и бассейн р. Алакит). Вещественный состав пород изучался на основе данных силикатного, эмиссионного спектрального (Ni, Co, Cr, V, Ba, Sr, Zr, Nb, Y, Yb) и ICP-MS методов анализа. Все исследуемые в данном районе траппы по структурно-петрографическим признакам, степени докамерной дифференциации расплава, количественному соотношению и составу породообразующих минералов делятся на две группы. Первая из них является доминирующей. Она представлена недифференцированными силлами и дайками. Сложены интрузивы первой группы пойкилоофитовыми долеритами. В её минеральном составе 48-55 % занимает плагиоклаз ( $An_{50-65}$ ), до 20-30 % клинопироксен ( $Fs_{20-28}$ ), до 3-10 % оливин ( $Fa_{47-60}$ ), 5-6 % окиснорудные минералы и до 10 % вторичные минералы и мезостазис. Магматиты второй группы менее распространены. Нами исследованы пластообразные тела пироксенофировых габбро-долеритов, имеющих более лейкократовый облик по сравнению с долеритами первой группы. Количество плагиоклаза в них существенно увеличивается, достигая 55-64 %, а доля темноцветных минералов уменьшается. Минеральный состав несет следы докамерной кристаллизации расплава. Плагиоклаз более основного состава, представлен лабрадор-битовнитом ( $An_{62-80}$ ). Крупные его выделения имеют зональное строение и оплавленные границы. Установлено две генерации железомagneзиальных минералов. Первой отвечают крупные округлые таблицы авгита ( $Fs_{15-17}$ ), создающие порфировый облик породы, и изометричные зёрна гиалосидерита ( $Fa_{47}$ ). Ко второй генерации относится более железистый авгит ( $Fs_{20-24}$ ) основной массы и образующий скопления мелких кристаллов гортонолит ( $Fa_{57}$ ).

По химическому составу все исследуемые интрузивы являются производными магмы толеитового состава, нормальной щелочности, умеренной железистости ( $K_{\phi} = 60-65$ ) и магнезиальности. При этом выделенные по петрографо-минералогическим признакам группы пород четко отличаются по ряду породообразующих и редких элементов. На вариационных диаграммах отношений  $SiO_2$  – породообразующие окислы

содержания этих элементов образуют поля, отвечающие систематическим различиям в составе пород исследуемых групп (рис.1).

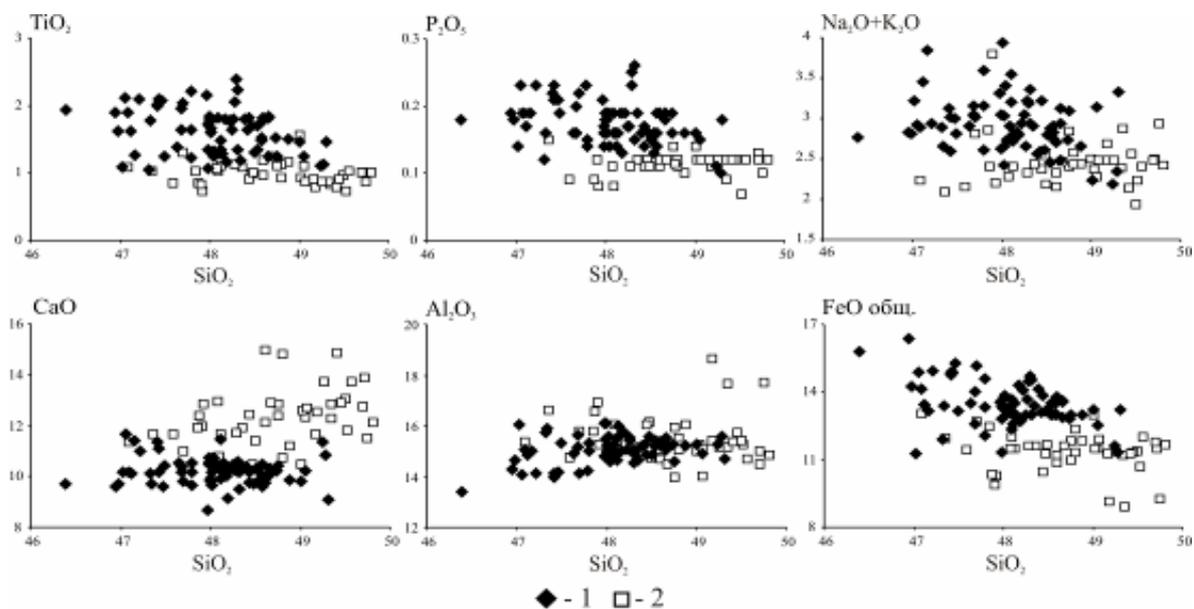


Рис.1. Соотношение породообразующих оксидов в трапках р. Оленек и бассейна р. Алакит:  
1 - первая группа; 2 - вторая группа

Траппы первой группы значительно обогащены титаном, фосфором, щелочами, в них выше содержание железа, причем в основном за счет его восстановленной формы. При близости средних значений  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в породах обеих групп все же следует отметить более широкий диапазон изменения кремнекислотности и глиноземистости в трапках второй группы, в которых зафиксированы максимальные частные содержания  $\text{SiO}_2$  (> 49 мас. %) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (>18 мас. %). В более лейкократовых породах второй группы установлено повышенное содержание  $\text{CaO}$  и только в них наблюдается положительная корреляция между содержанием  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ .

Рассмотрим распределение редких элементов в исследуемых трапповых интрузивах (все содержания микроэлементов приводятся в г/т). Значимых различий в средних содержаниях Cr, Ni, Co, Sc в породах I и II групп не установлено. Для никеля эти данные равны 145 в первой группе интрузивов и 150 во второй, для Co 55 и 54, для Cr 200 и 210, для Sc 46 и 40. Более значительно они различаются по содержанию ванадия 305 и 240 соответственно, причем максимально обогащены (до 450 г/т) интрузивы с наиболее высоким содержанием железа и титана. Для элементов, проявляющих халькофильные и сидерофильные свойства, в трапках с низким содержанием серы свойственно рассеиваться в железомagneзиальных и окисно-рудных минералах. Содержание меди, цинка, олова изменяется в узких пределах в однотипных телах, но при этом в долеритах I

группы их средние значения почти вдвое превышают таковые в породах II группы и соответственно равны 210 и 97 Cu, 135 и 81 Zn, 1,3 и 0,57 Sn. Свинец и сурьма распределены достаточно равномерно без ураганных значений в объеме интрузивов обеих групп изменяясь в диапазоне 1,2-3,6 Pb и 0,08-0,47 Sb. Концентрации Ga, Ge, Mo, W находятся на уровне типичном для основных пород, при этом отмечается невысокое, но стабильное обогащение этими элементами долеритов I группы. В среднем их содержания равны соответственно 20 и 16 галлия, 1,6 и 1,4 германия, 1,4 и 1,0 молибдена, 0,57 и 0,42 вольфрама. Концентрации Ga и Ge связаны четкими положительными корреляциями друг с другом. Отношение Mo/W для большинства исследуемых интрузивов равно 2,5, что является вполне закономерным для траппов (Нестеренко, Альмухамедов, 1973).

Распределение несовместимых элементов в исследуемых интрузивах отражено на спайдердиаграммах (рис. 2 а и б). Повышенное содержание калия в долеритах первой

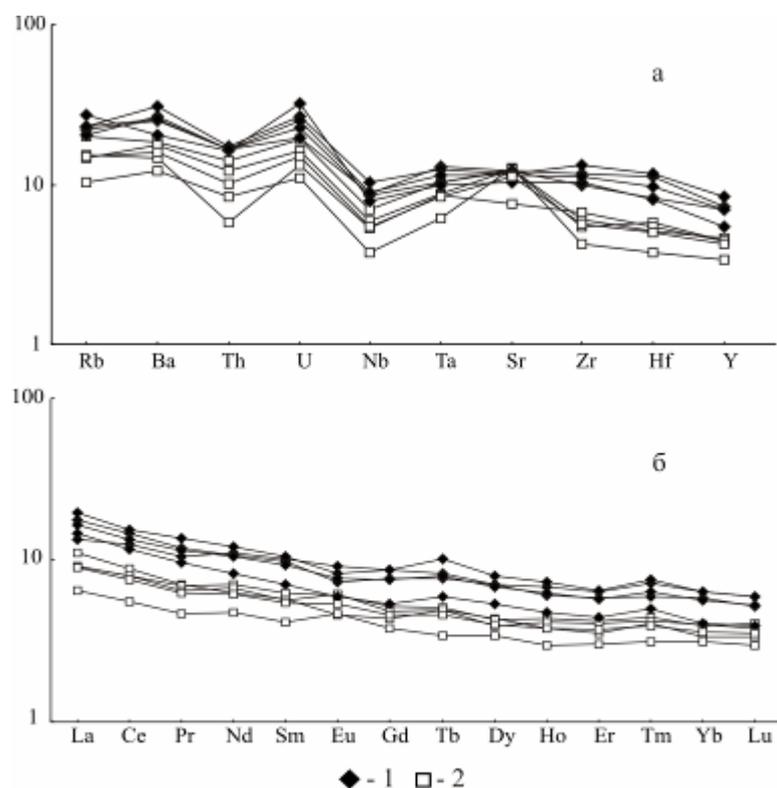


Рис. 2. Распределение несовместимых (а) и редкоземельных элементов (б), нормированных к примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995): 1 - первая группа; 2 - вторая группа

группы положительно коррелируется с обогащением связанных с ним крупноионных литофилов – Rb, Ba, Cs. Содержание стронция при этом остается практически неизменным. Более значимо породы выделенных групп различаются по степени обогащения высокозарядными несовместимыми элементами (HFSE) – Th, U, Zr, Nb, Y, Hf, Ta и REE. В трапповых интрузивах первой группы выше концентрации всех HFSE – на спайдердиаграммах линии этих элементов занимают более высокое положение. Большинство высокозарядных элементов связаны четкими положительными корреляциями друг с другом, а также с  $TiO_2$  и  $P_2O_5$  в обеих группах пород, что иллюстрирует их однотипное поведение при становлении интрузивов. Спектры редкоземельных элементов слабо дифференцированы – отношение  $(La/Yb)_N$  равно 2,5 в долеритах первой группы и 2,9 во второй. В долеритах I группы фиксируется слабо

проявленный дефицит европия ( $Eu/Eu^* = 0,83$ ) и напротив слабая положительная аномалия европия ( $Eu/Eu^* = 1,2$ ) характеризует распределение РЗЭ в наиболее лейкократовых габбро-долеритах II группы.

Геохимия легкого литофильного бериллия в траппах изучена слабо. По полученным нами данным содержание его изменяется в пределах 0,52-0,71 в долеритах первой группы и 0,30-0,39 во второй. Распределение его в исследованных траппах связано положительными корреляциями со всеми LREE.

Долериты первой группы по своим петрохимическим и геохимическим параметрам соответствуют типичным траппам восточной части Сибирской платформы (Олейников, 1983; Томшин и др., 2001; Васильева и др., 2006). Траппы второй группы обеднены относительно первой титаном, железом, фосфором, щелочами и целым комплексом несовместимых редких элементов – крупноионными литофилами (Cs, Rb, Ba, K), высокозарядными элементами группы титана (Zr, Nb, Hf и др.) и REE. Все сказанное выше дает основание говорить о двух типах магмы, сформировавших выделенные группы интрузивов верховьев р. Оленек и бассейна р. Алакит.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 09-05-98534 «Восток»).*

#### *Литература:*

Васильева А.Е., Томшин М.Д., Константинов К.М. Трапповый магматизм зоны сочленения Тунгусской синеклизы и Анабарской антеклизы // Наука и образование.-2006.-№4.-С.40-44.

Нестеренко Г.В., Альмухамедов А.И. Геохимия дифференцированных траппов. // Москва: Наука.-1973.

Олейников Б.В. Геохимия и рудогенез платформенных базитов // Новосибирск: Наука.-1983.

Томшин М.Д., Лелюх М.И., Мишенин С.Г., Сунцова С.П., Копылова А.Г., Убинин С.Г. Схема развития траппового магматизма восточного борта Тунгусской синеклизы // Отечественная геология.-2001.-№5.-С.19-24.

McDonough W, Sun S. The composition of the Earth // Chem.Geol.-1995.-V.120.-№3-4.-P.223-253.

# ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАОСАДОЧНЫХ ПОРОД ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКОГО ВОЗРАСТА САРМИНСКОЙ СЕРИИ ПРИБАЙКАЛЬЯ

Габрикова Е.Н

*Институт земной коры СО РАН,  
ул. Лермонтова, 128, Иркутск, [katerinka19.85@mail.ru](mailto:katerinka19.85@mail.ru)*

Сарминская серия, представленная метаморфизованными осадочно-вулканогенными образованиями, является составной частью фундамента Сибирского кратона в пределах Прибайкалья. Сарминская серия имеет тектонические контакты с архейскими гранитоидами и несогласно перекрывается раннепротерозойскими (1,85-1,87 млрд. лет) образованиями Северо-Байкальского вулканоплутонического пояса. В составе сарминской серии, согласно данным В.С.Федоровского (1985), выделяются нижняя, иликтинская, и верхняя, анайская, свиты. Согласно результатам геологического картирования (Калинина, Кульчитский, 1964), сарминская серия подразделяется на харгитуйскую и иликтинскую свиты.

Иликтинская свита сложена метаалевролитами, метапесчаниками с прослоями основных туфов, а также метаконгломератами. Харгитуйская свита состоит из кварцитов и кварцево-сланцев, хлоритовых, хлоритово-серицитовых и филлитовидных сланцев.

Образования сарминской серии были изучены на десяти участках в пределах Западного Прибайкалья. Согласно данным геологического картирования участки Курга, Малая Иликта, Средняя Иликта, Кулгана, Онгурены-Глубокая, Тытерий, Саган-Морян, относятся к иликтинской свите, а Онгурены, Зундук и Анга к харгитуйской свите.

Среди изученных разрезов, относимых к сарминской серии, были выделены участки, сложенные породами харгитуйской свиты, в которых присутствуют зрелые породы, это главным образом – кварциты и участки, сложенные породами иликтинской свиты, в которых присутствуют не зрелые породы, представленные только песчаниками и аргиллитами. Для кварцитов характерны высокие значения отношения  $SiO_2/Al_2O_3$ , варьирующие от 20 до 59, которые говорят о зрелости этих пород, а для песчаников и аргиллитов характерны низкие значения отношения  $SiO_2/Al_2O_3$ , от 3 до 8, которые отражают незрелый характер осадков. Кварциты отмечены только в пределах участков

харгитуйской свиты: Анга, Онгурены и Зундук. На тех участках, где присутствуют кварциты, были встречены также в небольшом количестве песчаники и аргиллиты.

Петрографическое изучение пород сарминской серии Западного Прибайкалья было проведено на десяти ключевых участках: Тытерий, Саган-Морян, Анга, Курга, Малая Иликта, Средняя Иликта, Онгурены-Глубокая, Онгурены, Кулгана, Зундук. В пределах исследуемых участков породы иликтинской свиты представлены главным образом метапесчаниками.

Основными породами являются метапесчаники. Они имеют пятнистую, сланцеватую текстуру и характеризуются, в основном, псаммитовой, катакластической структурой. Главными минералами породы являются кварц, полевые шпаты, кроме того, наблюдаются обломки пород. Второстепенные – рудный минерал, акцессорные-сфен, лейкоксен, циркон, вторичные-хлорит, кальцит, слюда, представлена мусковитом.

Часть пород представлена аргиллитовыми сланцами. Сланцы по аргиллитам имеют сланцеватую структуру. Главными минералами являются кварц, прослои состоят из серицита, мусковита, второстепенные – рудный минерал, в качестве акцессорного минерала – биотит.

Несколько пород представлены кварцитами, которые имеют сланцеватая текстуру, структура липидогранобластовая.

На основании диаграммы А.Н. Неелова (1980) среди метаосадочных пород сарминской серии выделяются три группы: сиаллиты, песчаники, аргиллиты.

Первая группа исследуемых пород (это породы харгитуйской свиты) попадает в поля слабокарбонатистых, слабожелезистых ультрасилицитов, параметр  $a = Al/Si$  (ат.кол.), варьирует в пределах от 0,02 до 0,14. Данные породы встречаются на трех участках: Анга, Онгурены и Зундук. Помимо кварцитов, некоторые породы из этих же разрезов попадают в поля песчаников и аргиллитов.

Наибольшая часть всех пород из различных участков иликтинской свиты попадает в поле полимиктовых песчаников. Примерно 20% пород располагается в поле железистых или карбонатистых алевропелитовых аргиллитов и характеризуется повышенными значениями параметра  $b = Fe_2O_3 + FeO + MnO + MgO + CaO$  (ат.кол.)

Породы сарминской серии характеризуются умеренными содержаниями CaO и отсутствуют породы с содержанием  $CaO > 5\%$ , что может свидетельствовать в совокупности с данными петрографических исследований о том, что в этих породах отсутствуют жилы гидротермального кальцита. Таким образом, мы можем говорить, что содержания CaO не нарушены в этих породах. Породы характеризуются умеренными

содержаниями  $\text{Na}_2\text{O} < 4,5\%$ , что также, совместно с данными петрографических исследований, может свидетельствовать об отсутствии процесса вторичной альбитизации пород. На основании этого, мы можем использовать содержания этих элементов для классификации исследуемых терригенных пород.

На классификационной диаграмме М.М. Хирона (1988) в координатах  $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) - \log(\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O})$  точки исследуемых пород харгитуйской свиты, где были отмечены кварциты (Анга, Онгурены, Зундук), попадают в поля лититов, аркозов, сублититов, субаркозов и кварцевых аренеитов, а также в поле вакков. Максимальное количество точек составов терригенных пород иликтинской свиты, песчаники и аргиллиты по классификации А. Н. Неелова, попадают в поля глинистых сланцев, вакков и поле железистого песка.

Согласно диаграмме в координатах  $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) - \log(\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O})$  Ф. Петтиджона (1976) с соавторами, основная часть пород иликтинской свиты попадает в поле граувакков и лититов, меньшая часть в поля аркозов, кварциты харгитуйской свиты попадают в поля аркозов, субаркозов, сублититов и поле кварцевых аренеитов.

Для метаосадочных пород иликтинской свиты характерна хорошо выраженная положительная корреляция между ЖМ ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ) и ТМ ( $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ), ФМ ( $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$ ) и ТМ ( $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ), а также корреляция между ГМ ( $(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO}) / \text{SiO}_2$ ) и ТМ ( $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Увеличение фемического, железистого и гидролизатного модулей мы наблюдаем в ряду песчаники–аргиллиты. Такие положительные корреляции характерны для вулканогенно-осадочных пород.

Высокое содержание ФМ  $> 0,1$  говорит о том, что в породах присутствует примесь вулканогенного материала основного состава.

Наблюдается фракционированное распределение РЗЭ, нормированных по хондриту, для всех изученных образцов песчаников иликтинской свиты, а также хорошо выражена отрицательная европиевая аномалия ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,58 - 0,90$ ). Соотношение легких и тяжелых РЗЭ в песчаниках иликтинской свиты заметно варьирует. Вид кривых распределения РЗЭ и наличие отрицательной европиевой аномалии может свидетельствовать о том, что в источниках сноса осадков принимали участие магматические породы кислого состава

Источником сноса для песчаников и аргиллитов харгитуйской свиты были как породы кислого состава, так и смешанного состава.

На диаграмме Бхатия (1983) в координатах  $Fe_2O_3+MgO$  против  $Al_2O_3/SiO_2$  песчаники иликтинской свиты попадают, главным образом, в поле активной континентальной окраины.

*Литература:*

- Калинина К.П., Кульчитский А.С. Объяснительная записка к листу N-48-XXIX // Недра.-1964.-84 с.
- Неелов А.Н. Петрохимическая классификация метаморфизованных осадочных и вулканических пород // Л.: Наука.-1980.-100 с.
- Петтиджон Ф., Поттер П., Сивер Р. Пески и песчаники // М.: Мир.-1976.-535 с.
- Федоровский В.С. Нижний протерозой Байкальской горной области (геология и условия формирования континентальной коры в раннем докембрии) // М.: Наука.-1985.-200 с.
- Bhatia. M.R., Plactectonics and geochemical composition of sandstones // Journal of Geology.-1983.-V.91.-P.611-627.
- Herron M.M. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log date // J. Sed. Petrol.-1988.-V.58.-P.820-829.

# ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА ЖИЛЬНОГО КВАРЦА И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ

Иконникова Т.А.

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии,  
минералогии и геохимии РАН,  
Старомонетный пер., Москва, 119017, [ikonnikova\\_tanya@mail.ru](mailto:ikonnikova_tanya@mail.ru)*

Сухой Лог является крупнейшим месторождением золота в России, которое находится на территории Ленского золотоносного района (Патомское нагорье). В структурном плане месторождение приурочено к западной части Сухоложской антиклинали, ядро которой сложено метаосадочными породами хомолхинской свиты, а приадресная зона и крылья – терригенно-карбонатными отложениями имняхской свиты (Буряк В.М., 1982). Месторождение Сухой Лог в настоящее время активно исследуется с применением изотопно-геохимических методов (Дистлер В.В., 1996; Лаверов Н.П., 2007). Исследования изотопно-кислородных параметров кварца – основного жильного минерала месторождения Сухой Лог – позволяет отразить условия и механизмы концентрирования рассеянного золота. Это возможно из-за высокой подвижности и активности кварца в процессах растворения-кристаллизации.

Литературные данные по изотопному составу кислорода в минеральных ассоциациях Сухого Лога ограничены (Устинов В.И., 2007; Русинов В.Л., 2008; Гаврилов А.М., 2008). В этих работах отмечается гомогенность изотопного состава кислорода жильного кварца и незначительное отличие его от изотопного состава вмещающих пород.

Нами проведено исследование соотношений изотопно-кислородных параметров жильного кварца и вмещающих черных сланцев на образцах, отобранных на разных участках месторождения – Западном, Сухоложском (Основном) и Центральном (Карпенко И.А., 2006). Оно показало, что изотопный состав кислорода жильного кварца негомогенен, и существует значительное различие между его изотопным составом и составом черных сланцев.

Изотопный анализ кислорода проводился в ИГЕМ РАН методом фторирования с применением  $\text{BrF}_5$ . Изотопные измерения проводились в виде  $\text{O}_2$  на масс-спектрометре DELTAplus (ThermoQuest, Finnigan). Каждый образец измерялся не менее 3-х раз, погрешность измерений составила в среднем  $\pm 0,3\%$  и лучше. Контроль правильности

результатов осуществлялся с помощью определения изотопного состава кислорода международного стандарта NBS-28.

Изотопный состав кислорода для жильного кварца с Западного, Центрального и Сухоложского участков месторождения Сухой Лог варьирует в пределах первых промилле ( $\delta^{18}\text{O}=16.1\div 18.1\text{‰}$ ), что существенно превышает аналитическую погрешность. Изотопный состав кислорода черных сланцев на Западном и Сухоложском участках месторождения изменяется в пределах от 9.1 до 14.7‰. Отчетливо прослеживается отличие изотопного состава жильного кварца и вмещающих черных сланцев –  $\delta^{18}\text{O}$  вмещающих сланцев всегда ниже  $\delta^{18}\text{O}$  жильного кварца. Особенно хорошо эта разница видна на Западном участке месторождения Сухой Лог, где она доходит до 7‰ (рис. 1).

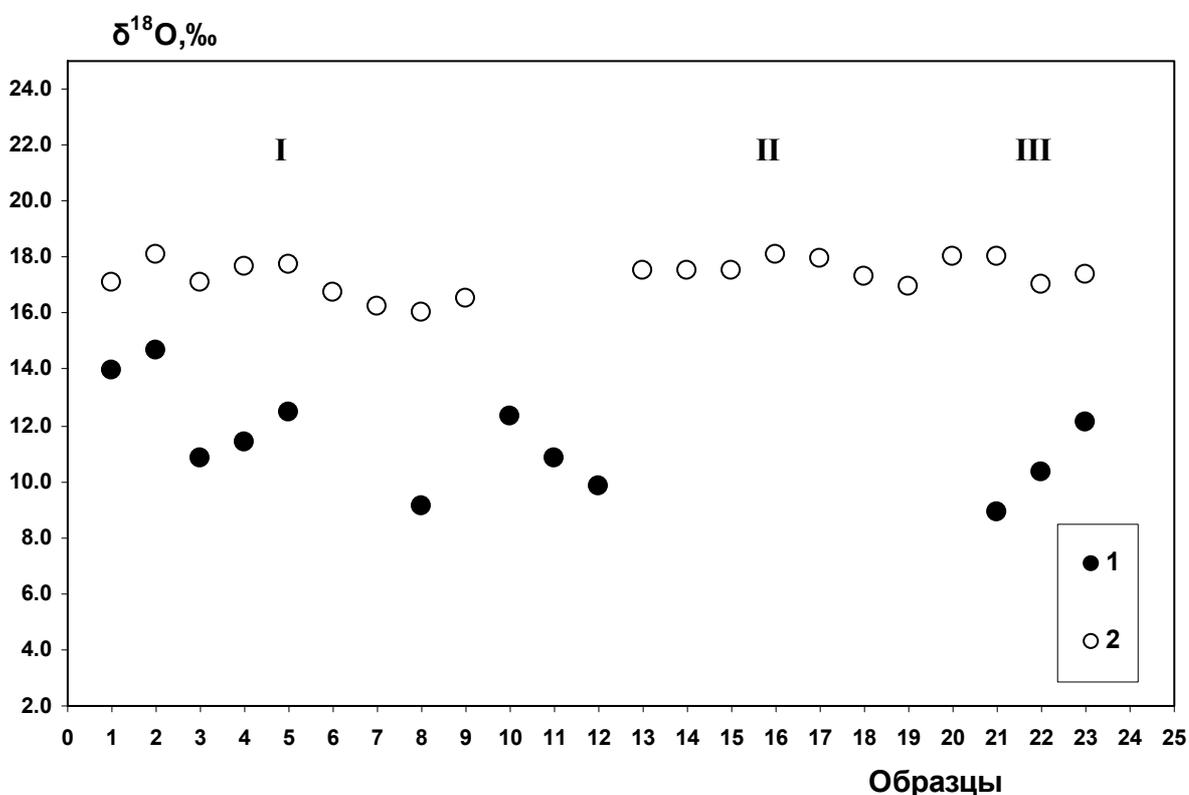


Рис. 1. Вариации  $\delta^{18}\text{O}$  кварца и вмещающих сланцев на Западном (I), Центральном (II) и Сухоложском (III) участках месторождения Сухой Лог.

1 – вмещающие сланцы; 2 – кварц. 1–23 – образцы.

Представленные результаты отличаются от данных, опубликованных другими исследователями (Устинов В.И., 2007; Русинов В.Л., 2008; Гаврилов А.М., 2008) – отсутствует не только гомогенность изотопного состава жильного кварца, но и

наблюдается закономерное различие в изотопном составе кварца жил и вмещающих черных сланцев.

Исходя из взаимоотношения величин  $\delta^{18}\text{O}$  кварца и черных сланцев, можно предположить, что изотопные параметры флюида, образовавшего систему кварцевых жил и прожилков месторождения Сухой Лог, могли контролироваться обменом с черными сланцами хомолхинской свиты, но не в зоне становления жил, а сланцами, залегающими на более глубоких уровнях месторождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 4 ОНЗ РАН (проект «Факторы и режимы, определяющие поведение изотопных систем легких элементов в процессах рудообразования и магматизма»).

#### *Литература:*

Буряк В.М. Метаморфизм и рудообразование // М.: Недра.–1982.–256 с.

Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л. и др. Формы нахождения металлов платиновой группы и их генезис в золоторудном месторождении сухой лог (Россия) // Геология рудн. месторождений.–1996.–Т.38.–№6.–С.467-484.

Лаверов Н.П. и др. Этапы формирования крупномасштабной благороднометальной минерализации месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь): результаты изотопно-геохронологического изучения // ДАН.–2007.–Т.415.–№ 2.–С.1-6.

Устинов В.И., Гриненко В.А. и др. Физико-химические условия метаморфогенного рудообразования в Ленском золотоносном районе // Вестник Отделения наук о Земле РАН.–2007.– №1(25): [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2007/informbul-1\\_2007/hydroterm-23.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/hydroterm-23.pdf)

Русинов В.Л., Русинова О.В. и др. Околорудный метасоматизм терригенных углеродистых пород в Ленском золоторудном районе // Геология рудных месторождений.–2008.–Т.50.–№1.–С.3-46.

Гаврилов А.М., Кряжев С.Г. Минералого-геохимические особенности руд месторождения Сухой Лог // Разведка и охрана недр.–2008.–№ 8.–С.3-16.

Карпенко И.А., Мигачев И.Ф. и др. Современная геолого-экономическая оценка месторождения Сухой Лог // Руды и Металлы.–2006.–№2.–С.22-27.

# ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГРАНИТА ДАЛЬНЕГОРСКОГО БОРОСИЛИКАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Карась О.А., Шабанова Ю.А., Буравлева С.Ю.

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,  
пр-кт 100-летия, 159, Владивосток, [okaras@yandex.ru](mailto:okaras@yandex.ru)*

Масштаб современных потребностей в сырье, необходимость создания дорогостоящей инфраструктуры новых месторождений диктует все возрастающую роль в мировой добыче крупных и суперкрупных по запасам месторождений. Дальнегорское месторождение – главный источник борного сырья в России, единственный объект такого масштаба, разведанный на глубину около 1,5 км. Традиционно, региональное и локальное прогнозирование месторождений опирается на знание типовых (эталонных) объектов: геологических обстановок их размещения, связи с определенными петрохимическим типом магматических пород, причин, условий и форм проявления постмагматических процессов, приводящих к образованию оруденения. Несмотря на хорошую общую изученность месторождения, остается слабо освещенным и часто дискуссионным вопрос об источнике бора, и современные представления о генезисе месторождения включают несколько концепций.

Согласно концепции, автором которой является И.Н. Говоров (1977), формирование бороносных ассоциаций связано со становлением пород щелочно-калиевой серии сихалинского комплекса. Именно с внедрением даек эссексит-диабазов (36–34 млн. лет) связан процесс боросиликатного метасоматоза, проходившего значительно позже формирования скарново-полиметаллических месторождений. Таким образом, внедрение даек сихалинского вулканоплутонического комплекса наложено на конечные этапы становления Восточно-Сихотэ-Алиньского вулканического пояса. Н.А. Носенко и В.В. Раткин (1990) предполагают, что скарны по известнякам (главные рудные тела) сформировались в два этапа. На первом этапе, связанном с сеноман-туронским магматизмом Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса, образовались тонкополосчатые гранат-волластонит-пироксеновые скарны с ранними данбурином и датолитом. В маастрихт-датское время, после образования полиметаллических руд, ранние бороносные скарны преобразовались под действием гидротермальных растворов второй фазы дальнегорского вулканоплутонического комплекса. Изменения выразились в

частичной перекристаллизации ранних скарнов, образовании пустот и их выполнении друзами и кристаллами кварца, датолита, кальцита, иногда апофиллита. Группой авторов (Школьник Э.Л. и др., 2003) на основе текстурно-структурного подобия строения скарнов и строматолитовых колоний в известняках разрабатывается концепция о первоначально осадочной природе бора. Эта гипотеза предполагает ретроградную миграцию и осаждение бора в скарновых ассоциациях, под воздействием термоградиентных полей вокруг остывающего интрузива.

Дальнегорское скарновое боросиликатное месторождение приурочено к олистоплаке известняков мощностью более 600 м, вытянутой в северо-восточном направлении на 3,5 км, залегающей среди осадочного меланжа олистростромовой толщи, перекрытой покровом кремнисто-терригенных пород горбушинской серии. Олистрострома, известняки и кремнисто-терригенные породы залегают субвертикально, слагая юго-восточное крыло центральной антиформы, выделенной Ю.П. Юшмановым и др. (2004). Внутреннее строение линзовидного скарново-рудного массива сложное, что обусловлено наличием блоков незамещенных пород, тектонических нарушений, даек диабазовых порфириров. Скарны (геденбергитовые, гранатовые, волластонитовые и др.) развиты по известнякам и алюмосиликатным породам и преимущественно сосредоточены в надинтрузивной зоне. Под скарновой залежью на глубине 1100-1400 м, в скважинах вскрыты биотит-роговообманковые гранитоиды дальнегорского комплекса. Состав этого гранита следующий: кварц ~ 30%, олигоклаз ~ 30%, ортоклаз ~ 30%, диопсид ~ 7%, примеси: коричневатозеленый амфибол близкий к гастингститу, единичные: эпидот, близкий к клиноцоизиту, сфен, рудные минералы, кальцит. Ортоклаз равномерно пелитизирован, олигоклаз иногда содержит сосюритовые агрегаты (гидрослюда, эпидот, пелитовое вещество). Для уточнения состава гранита и акцессорных минералов, входящих в состав гранита на микроуровне, а также для определения рудных минералов, образец был впервые исследован на четырехканальном микроанализаторе JXA 8100 (табл.1). Для получения информации содержаниях элементов в пробах использовался эмиссионный количественный спектральный анализ на приборе PGS II (табл. 2) и рентгенофлуоресцентный анализ на спектрометре Pioneer 4 (табл. 3). Также выполнен химический анализ гранита на ИСП-АЭС спектрометре ICAP 6500 ДИО (табл. 4).

Таблица 1. Результаты анализов минералов гранита, выполненные на четырехканальном микроанализаторе JXA 8100, масс. %

окислы минерал	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>3</sub>	Total		
ортоклаз	0,9		18,5	65,35		16,41																		101,16	
олигоклаз	9,28		22,75	64,53		0,55	3,46																		100,56
геденбергит		6,1		50,79			23,46			0,77	19,34														100,46
сфен			2,17	30,34			28,04	34,78			1,71			1,05											98,1
гидрогранат		2,74	25,26	38			22,54				3,71														92,25
циркон				31,9							0,64		65,13								1,68				99,34
циркон				32,24							0,54		64,66								2,08				99,51
апатит					44,52		54,34				0,45														99,32
тористый циркон				28,42									43,29									24,87	7,57		104,16
метомиктовый ураноторит				16,24			1,03				1,27		4,82									39,98	10,96		74,3
ортит		0,54	11,26	29,71			8,69	1,23			16,73				5,89	14,55	1,38	2,93	0,78		1,55				95,23
ортит			18,72	32,76			15,29				12,48				3,35	7,33		1,99							91,92
ортит			19,38	32,63			14,51				11,37				3,24	8,68		3,26							93,07
ильменит							0,48	51,31		3,78	43,16														98,73
ураноторит				17,39	1,87							2,19										53,93	20,21		95,59
ураноторит				17,53	1,66							2,31										56,09	20,39		97,99
рутил							0,66	98,96			0,45														100,7
рутил							0,61	96,12	1,18		0,59			0,78											100,79

Таблица 2. Результаты количественного спектрального анализа гранита, г/т.

элемент порода	B	Cu	Pb	V	Mo	Sn	Ga	Zn	Be	Zr	Nb	La	$\gamma b$	$\gamma$	Sc
гранит	18	7	22	24	1,7	3	9	40	3,6	235	$\leq 10$	22	6,2	40	12

Таблица 3. Результаты рентгенфлуоресцентного анализа гранита, г/т.

элемент порода	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	As	Pb	Th	U	Ni	Cu	Zn	Ga	V	Cr	Ba
гранит	148	175	31	134	11	4	16	13	3	4	5	20	14	14	21	619

Таблица 4. Результаты химического анализа гранита, мас. %.

элемент порода	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	п.п.п.	сумма
гранит	74,76	0,21	13,37	1,10	0,03	0,31	2,14	3,28	4,85	0,05	0,23	100,34

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №08-05-12029; а также проектов ДВО РАН № 09-3-В-08-450, № 09-3-Д-08-489, № 09-3-Д-08-490.

#### Литература:

- Говоров И.Н. Геохимия рудных районов Приморья // М.:Наука.-1977.-250 с.
- Носенко Н.А., Раткин В.В., Логвенчев П.И., Полохов В.П., Пустов Ю.К. Дальнегорское боросиликатное месторождение – продукт полихронного проявления процессов скарнирования // Доклады АН СССР.-1990.-Т.312.-№ 1.-С.178–182.
- Школьник Э.Л., Гвоздев В.И., Малинко С.В., Пунина Т.А., Слукин А.Д., Игнатъев А.В. О природе боросиликатного оруденения Дальнегорского месторождения, Приморский край // Тихоокеанская геология.- Т.22.-№3-2003.-С122–134.
- Юшманов Ю.П., Петрищевский А.М. Тектоника, глубинное строение и металлогения прибрежной зоны Южного Сихоте-Алиня // Владивосток: Дальнаука.-2004.-112 с.

# ПЕТРОГЕНЕЗИС ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ БАЗИТОВ СЕВЕРО-БАЙКАЛЬСКОГО ВУЛКАНОПЛУТОНИЧЕСКОГО ПОЯСА

Колотыгина М.Н.

*Институт земной коры СО РАН,  
ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033, [k.mar29.01@mail.ru](mailto:k.mar29.01@mail.ru)*

Раннепротерозойский (1,87–1,85 млрд. лет) Северо-Байкальский вулканоплутонический пояс располагается в южной краевой части Сибирского кратона. Северо-Байкальский вулканоплутонический пояс входит в структуру раннепротерозойского Аkitканского орогенного пояса, разделяющего архейские образования Ангаро-Анабарского и Алданского супертеррейнов. Согласно современным исследованиям, в частности А.М. Ларина с соавторами (2003), Т.В. Донской с соавторами (2005), считается, что формирование Северо-Байкальского вулканоплутонического пояса происходило в обстановке постколлизии растяжения после образования единой структуры Сибирского кратона на рубеже 2,0 – 1,9 млрд. лет.

Северо-Байкальский вулканоплутонический пояс сложен терригенно-вулканогенными образованиями акитканской серии и гранитоидами, относимыми к ирельскому комплексу, комагматичными кислым вулканитам акитканской серии. Магматические образования Северо-Байкальского вулканоплутонического пояса представлены, главным образом, породами кислого состава, базальты и андезибазальты составляют не более 6% от общего объема магматических пород пояса (Неймарк и др., 1998). Несмотря на существование различных схем внутреннего строения Северо-Байкальского пояса (обзор в (Донская и др., 2008)), практически всеми исследователями признается, что магматические образования основного состава были внедрены на самых ранних и самых поздних этапах эволюции пояса.

В качестве объектов исследования были выбраны базальтоиды, относимые к нижней части акитканской серии – малокосинской свите или малокосинскому вулканогенно-терригенному комплексу и комбинированные (долерит – риолитовые) дайки и дайки долеритов района руч. Сухой, которые пересекают монцодиориты, относимые к ирельскому комплексу, и кислые вулканиты, относимые к хибеленской свите акитканской серии.

Возраст базальтоидов малокосинской свиты непосредственно не установлен, однако их возраст предполагается как возраст близкий к возрасту самых древних кислых

вулканитов, перекрывающих осадки и базальтоиды малокосинской свиты. Их возраст близок к  $1877,7 \pm 3,8$  млн. лет.

Возраст даек был определен как  $1844 \pm 11$  млн. лет на основании U-Pb датирования (SHRIMP) цирконов риолитов из центральной части комбинированной дайки, пересекающей монцодиориты ирельского комплекса в районе руч. Сухой.

Для базальтоидов малокосинской свиты и долеритов даек характерны содержания  $\text{SiO}_2 = 51-55$  и  $47-53$  мас.%, соответственно. На классификационной диаграмме  $\text{MgO}-(\text{FeO}^*+\text{TiO}_2)-\text{Al}_2\text{O}_3$  (Jensen, 1976) фигуративные точки базальтоидов попадают в поля известково-щелочных андезитов и высокомагнезальных толеитов, а долеритов – в поле высокожелезистых толеитов.

Все проанализированные породы представляют собой умеренно и сильно дифференцированные разности, значения  $\text{mg}\#$  в базальтоидах варьируют от 44 до 62, а в долеритах от 36 до 48. Для базальтоидов малокосинской свиты характерны низкие содержания  $\text{TiO}_2 = 0,75-0,94$  мас.%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3^* = 8,66-10,08$  мас.%,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,22-0,28$  мас.%, значения этих же оксидов в долеритах даек намного выше и составляют 1,59-2,40; 12,85-15,89 и 0,32-0,68 мас.%, соответственно.

Базальтоиды малокосинской свиты и долериты даек района руч. Сухой характеризуются хорошо выраженными отрицательными Nb-Ta аномалиями на мультиэлементных спектрах. Для базальтоидов малокосинской свиты рассчитанные значения  $\epsilon\text{Nd}$  (1878 млн. лет) варьируют от -6.5 до -8.9, а для долеритов даек значения  $\epsilon\text{Nd}$  (1844 млн. лет) составляют -5.4...-11.2.

Также следует отметить, что и базальтоиды малокосинской свиты, и долериты даек характеризуются повышенными содержаниями Th (3,2-4,1 г/т в базальтоидах и 2,4-8,7 г/т в долеритах) и LREE. На диаграмме Th/Yb-Nb/Yb фигуративные точки всех проанализированных пород попадают в область пород, для которых характерно существенное обогащение Th относительно Nb. Считается, что формирование пород, обогащенных Th, а также легкими редкими землями, относительно Nb может осуществляться за счет мантийных источников либо содержащих субдукционный компонент, либо контаминированных коровым материалом.

Отсутствие корреляции между величинами  $\epsilon\text{Nd}(T)$  и  $\text{SiO}_2$ , не позволяет рассматривать механизм одновременной фракционной кристаллизации и ассимиляции коровым материалом мантийного источника (AFC модель) при формировании и базальтоидов, и долеритов. Об этом же свидетельствует и отсутствие корреляции между отношениями Th/Ta и La/Yb для пород обоих исследованных объектов. Отсутствие явно

выраженных корреляций между величиной  $(\text{Nb/La})_{\text{pm}}$ , отражающей глубину Nb-аномалии на мультиэлементных спектрах, и содержаниями La, Th и отношениями  $(\text{La/Sm})_{\text{n}}$  в исследованных породах свидетельствуют против контаминации мантийных источников материалом континентальной коры.

Базальтоиды малокошинской свиты и долериты даек характеризуются повышенными значениями отношений  $\text{Ce/Nb}$  (8,2-12,8 в базальтоидах, 5,1-13,2 в долеритах) и  $\text{Th/Nb}$  (0,52-0,76 в базальтоидах и 0,29-1,20 в долеритах). На диаграмме  $\text{Ce/Nb-Th/Nb}$  (Saunders et al., 1988) фигуративные точки как базальтоидов, так и долеритов располагаются в поле базальтов островных дуг, показывая, что в их источниках присутствовал субдукционный компонент SDC. В поле базальтов островных дуг попадают точки составов базальтоидов и долеритов и на диаграмме  $\text{Th/Ta - La/Yb}$  (Condie, 1997). На основании этих данных можно заключить, что отмеченные выше изотопно-геохимические характеристики исследованных пород являются следствием выплавления обоих комплексов пород из источников, обогащенных субдукционными компонентами с высокими значениями отношений  $\text{Ce/Nb}$  и  $\text{Th/Nb}$  ( $\text{Th/Ta}$ ). Однако в полной мере это заключение верно только для базальтоидов малокошинской свиты.

Долериты характеризуются повышенными содержаниями  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , которые являются отражением состава их источника. Столь высокие содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  в долеритах даек вряд ли можно объяснить только высокой степенью частичного плавления обычного источника толеитового состава. Помимо высокого содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  для долеритов также типичны высокие значения отношения  $\text{FeO}^*/\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые существенно выше (при аналогичных содержаниях  $\text{MgO}$ ), чем в экспериментально полученных расплавах, производных “нормальных” мантийных источников. Поэтому, чтобы получить породы с высокими содержаниями  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$ , подразумевая также, что они обнаруживают и изотопно-геохимические характеристики островодужных базальтов, необходимо плавление мантийного источника специфического состава. В качестве такого источника предполагается тугоплавкая литосферная мантия, метасоматизированная субдукционными флюидами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ведущих научных школ (НШ-3082.2008.5) и грантов Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 08-05-00245, 08-05-98070, 09-05-01005)*

*Литература:*

Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Ковач В.П., Мазукабзов А.М. Петрогенезис раннепротерозойских постколлизийных гранитоидов юга Сибирского кратона // *Петрология*.-2005.-Т.13.-№3.-С.253-279.

Донская Т.В., Бибикина Е.В., Гладкочуб Д.П., Мазукабзов А.М., Баянова Т.Б., ДеВаэле Б., Диденко А.Н., Бухаров А.А., Кирнозова Т.И. Петрогенезис и возраст вулканитов кислого состава Северо-Байкальского вулканоплутонического пояса, Сибирский кратон // *Петрология*.-2008.-Т.16.-№5.-С.452-479.

Ларин А.М., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Коваленко В.И., Рыцк Е.Ю., Яковлева С.З., Бережная Н.Г., Ковач В.П., Булдыгер В.В., Срывцев Н.А. Северо-Байкальский вулканоплутонический пояс: возраст, длительность формирования и тектоническое положение // *Доклады АН*.-2003.-Т.392.-№4.-С.506-511.

Неймарк Л.А., Ларин А.М., Немчин А.А., Овчинникова Г.В., Рыцк Е.Ю. Геохимические, геохронологические (U-Pb) и изотопные (Pb, Nd) свидетельства анорогенного характера магматизма Северо-Байкальского вулканоплутонического пояса // *Петрология*.-1998.-Т.6.-№4.-С.139—164.

Condie K.C. Sources of Proterozoic mafic dyke swarms: constraints from Th/Ta and La/Yb ratios // *Precambrian Res.*-1997.-V.81.-P.3-14.

Jensen L.S. A new cation plot for classifying subalkalic volcanic rocks // *Miscellaneous*, Ontario Department of Mines.-1976.-22 P.

Saunders A.D., Norry M.J., Tarney J. Origin of MORB and chemically depleted mantle reservoirs: trace element constraints // *J. Petrol (Special Lithosphere Issue)*.-1988.-P.415-445.

# ГЕОХИМИЯ И ИСТОЧНИКИ ПЛАГИОГРАНИТОИДОВ РУДНОГО АЛТАЯ

Куйбида М.Л., Крук Н.Н.

*Институт геологии и минералогии СО РАН,  
пр. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090, [maxkub@uiggm.nsc.ru](mailto:maxkub@uiggm.nsc.ru)*

Территория Рудного Алтая относится к западному сектору Центрально-Азиатского складчатого пояса и представляет собой девонскую активную окраину, которая прекратила существование к середине карбона после закрытия Обь-Зайсанского палеоокеана и начала коллизии Сибирского и Казахстанского палеоконтинетов. Рудный Алтай характеризуется широким развитием плагиогранитоидного магматизма алейского ( $D_1?$ ) и змеиногорского ( $D_{2-3}$ ) комплексов. Исследования Н.Н.Крука и др. в центральной части Алейского массива (северный берег Гилёвского вдхр., бассейны ручьев Моховушка, Березовка и Щелчиха) обнаружили неоднородность плагиогранитов алейского комплекса и позволили выделить самостоятельный гилевский тоналит-плагиогранитный комплекс ( $C_{1-2}$ ) (Куйбида и др., 2007).

*Змеиногорский* комплекс сложен породами нескольких фаз внедрения (от ранних к поздним): габброиды, меланократовые плагиограниты и плагиолейкограниты. U-Pb изотопный возраст цирконов из меланократовых плагиогранитов Екатерининского массива и плагиолейкогранитов Первомайского массива демонстрирует значения  $377,7 \pm 6,1$  млн. лет и  $371,5 \pm 2,2$  млн. лет, соответственно (SHRIMP-II, аналитик И.П.Падерин, ЦИИ ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург). Меланократовые плагиограниты – равномерно-среднезернистые породы – сложены Qtz (30-35%), Pl<sub>12-27</sub> (55-60%), Amf (5-10%), Bt (5%). Плагиолейкограниты – порфириовидные мелкозернистые породы – сложены Qtz (45%), Pl<sub>14-22</sub> (40%), Bt (1-8%), Amf (1-6%), Ksp (5%). Породы обладают низкой общей щелочностью (4.44-8.97 мас.%) и соответствуют толеитовой ( $SiO_2=69,66-75,2$  мас.%,  $K/Na=0,08-0,62$ ,  $Al_2O_3=13,26-14,13$  мас. %,  $CaO=2,35-4,62$  мас. %) и известково-щелочной ( $SiO_2=75,36-76,27$  мас. %,  $K/Na=0,48-0,59$ ,  $Al_2O_3=11,82-12,96$  мас. %;  $CaO=0,62-0,89$  мас. %) сериям. Для меланократовых плагиогранитов характерны пологие спектры РЗЭ ( $La/Yb_n=1,8-3,2$ ), слабая Eu аномалия ( $Eu/Eu^*=0,7-1$ ), а также минимумы по Ta, Nb и максимумы по Hf, Zr. Плагиолейкограниты имеют слабо ассиметричные спектры РЗЭ ( $La/Yb_n=1,6-2,6$ ) с перегибом в районе Eu минимума ( $Eu/Eu^*=0,3-0,4$ ), а также минимумы по Sr, Ta, Nb. Значения  $SiO_2 > 70\%$ ,  $Al_2O_3 < 15\%$ ,  $Yb > 1.5$  г/т,  $Sr/Y < 40$  свидетельствуют о принадлежности пород к низкоглиноземистому

типу (Арт, 1983). Для меланократовых плагиогранитов характерны значения:  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}=0,15557$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0,512628$ ,  $\varepsilon_{\text{Nd}}(\text{T})=+1,8$ .

Интрузии *гилевского* комплекса регионально приурочены к Центральной сдвиговой зоне (ЦСЗ) и Субмеридиональной зоне деформаций (СЗД) в Рудном Алтае. Последняя деформирует меланократовые плагиограниты змеиногорского комплекса ( $D_{2-3}$ ) (р. Березовка) и дайки долеритов ( $D_3$ ). Выделены следующие фазы (от ранних к поздним): тоналиты, амфиболовые плагиограниты (ЦСЗ), биотитовые плагиограниты и серия даек (СЗД). U-Pb изотопный возраст цирконов из амфиболовых плагиогранитов (р.Щелчиха) составляет  $319,4 \pm 7,4$  млн лет (SHRIMP-II, аналитик Е.Н.Лепехина, ЦИИ ВСЕГЕИ, г.Санкт-Петербург). Ar-Ar изотопный возраст амфиболов и биотитов из этих же плагиогранитов демонстрирует значения  $322,5 \pm 0,9$  и  $321,8 \pm 0,7$  млн. лет, соответственно (аналитик А.В.Травин, АЦ ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). U-Pb изотопный возраст цирконов из биотитовых плагиогранитов (р. Моховушка) показывает значения  $318 \pm 0,8$  млн. лет (аналитик Е.В. Бибилова, ГЕОХИ РАН, г. Москва). Тоналиты обладают бластоцементной структурой и состоят из зерен Pl (35%) и Qtz (10%), закрученных внутри цемента с образованием S-образных структур. Цемент сложен мелкозернистым Pl-Qtz агрегатом. Bt - 5%, Amf - 15%. Амфиболовые плагиограниты – огнейсованные породы с призматическизернистой структурой – состоят из близкосоориентированных призм Pl<sub>17-32</sub> (50-60%), Amf (10%), пластически деформированных чешуек Bt (5%) и Qtz (25-30%). Биотитовые плагиограниты в меньшей степени огнейсованы и имеют гранитовую структуру (Pl – 55%, Qtz – 30%, Bt – 10%, Amf – 5%). Изученные породы имеют низкую общую щелочность и соответствуют толеитовой серии ( $\text{SiO}_2=60,66-70,04$  мас. %,  $\text{K/Na}=0,23-0,34$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=15,73-17,22$  мас. %,  $\text{CaO}=3,82-6,38$  мас. %). Тоналиты и амфиболовые плагиограниты обладают асимметричными спектрами РЗЭ ( $\text{La/Yb}_n=4,1-7$ ) и слабо выраженной Eu аномалией ( $\text{Eu/Eu}^*=0,8-1,1$ ). Биотитовые плагиограниты имеют более ассиметричные спектры РЗЭ ( $\text{La/Yb}_n=21,5$ ) и  $\text{Eu/Eu}^*=1,6$ . Для мультиэлементных спектров характерны минимумы по Ta, Nb и максимумы по Hf, Zr. Содержания  $\text{SiO}_2 < 70\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 15\%$ ,  $\text{Yb} < 1,5$  г/т,  $\text{Sr/Y} > 40$  свидетельствуют о принадлежности плагиогранитоидов к высокоглиноземистому типу (Арт, 1983). Для плагиогранитов характерны значения:  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}=0,09186$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0,512795$ ,  $\varepsilon_{(\text{Nd})}\text{T} = +7,4$ .

Экспериментальные исследования петрогенезиса плагиогранитоидов, обобщенные в работе (Туркина, 2000), показали возможность образования тоналит-плагиогранитных магм при дегидратационном плавлении метабазитов в диапазоне  $P=3-27$  кбар,  $T=900-1100^\circ\text{C}$ . Результаты геохимического моделирования, проведенные в настоящей работе,

показали, что низкоглиноземистые меланократовые плагиограниты змеиногорского комплекса могли образоваться при дегидратационном плавлении надсубдукционных низкокалийевых известково-щелочных метабазальтов Рудного-Алтая при  $P \sim 7$  кбар. Возможность образования плагиогранитов за счет частичного плавления более древних островодужных базальтов доказана работами (Wolde, Team, 1996; Saito et al., 2007). При этом особенности строения Рудно-Алтайского террейна (мощность «базальтового» слоя – 28-36 км, «сиалического» слоя – 8-14 км) и присутствие реликтов метабазальтов (MORB) в фундаменте террейна заставили предположить, что девонская активная окраина здесь была заложена на континентальной коре мафического типа (Авдейко и др., 1987). Для таких обстановок (островные дуги Алеутская, Рюкко, частично Курилы и Хонсю) в большей мере характерен толеитовый и низкокалийевый известково-щелочной базальтовый вулканизм. Для последнего, на примере Хонсю, характерны изотопные характеристики  $\epsilon_{Nd}(T) = +2.8 \dots +4.3$  (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc>), что близко к таковым значениям в меланократовых плагиогранитах. Исследования показали, что плагиограниты змеиногорского комплекса ( $D_{2-3}$ ) комагматичны надсубдукционным кислым вулканитам в Рудном Алтае, а их формирование произошло за счет частичного плавления метабазальтов (IACA).

Высокоглиноземистые плагиограниты гилевского комплекса образовались при дегидратационном плавлении базитового субстрата (MORB) близкого к метабазальтам Чарской офиолитовой зоны Восточного Казахстана (Волкова, 2008) при  $P \sim 15-16$  кбар. Изотопные параметры Sm-Nd в последних ( $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0,196347-0,223537$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512992-0,513081$ ,  $\epsilon_{Nd}(T) = +6,9 \dots +7,7$ ) наиболее близки к таковым в плагиогранитах. Образование высокоглиноземистых плагиогранитных магм в результате утолщения и разогрева континентальной коры в аккреционно-коллизийных обстановках доказано работами (Barnes et al., 1996; Туркина, 2005). Таким образом, формирование плагиогранитов гилевского комплекса ( $C_{1-2}$ ) произошло за счет плавления аккреционно-утолщенной мафической (MORB) коры и в региональном плане соответствовало стадии коллизии Сибирского и Казахстанского палеоконтинентов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №07-05-00853, 08-05-00974).*

#### *Литература:*

Авдейко Г.П., Бабанский А.Д., Богатиков О.А. и др. Петрология и геохимия островных дуг и окраинных морей // М.: Наука.–1987.–С.99–117.

Арт. Дж.Г. Некоторые элементы примеси в трондjemитах – их значение для выяснения генезиса магмы и палеотектонических условий / Трондjemиты, дациты и связанные с ними породы - М.: Мир.–1983.– С.99–105.

Волкова Н.И., Тарасова Е.Н., Полянский Н.В. и др. Высокобарические породы в серпентинитовом меланже Чарской зоны (Восточный Казахстан): геохимия, петрология, возраст // Геохимия.–2008.–№4.– С.432–437.

Куйбида М.Л., Крук Н.Н., Бибилова Е.В. и др. Коллизионные плагиограниты Рудного Алтая // Строение литосферы и геодинамики: Материалы XXII Всероссийской молодежной конференции. Иркутск.– 2007.–С.135–136.

Туркина О.М. Модельные геохимические типы тоналит-трондjemитовых расплавов и их природные эквиваленты // Геохимия.–2000.–№7.–С.704–717.

Туркина О.М. Протерозойские тоналиты и трондjemиты юго-западной окраины Сибирского кратона: изотопно-геохимические данные о нижнекоровых источниках и условиях образования расплавов в коллизионных обстановках // Петрология.–2005.–Т.13.–№1.–С.41–55.

Barnes C.G., Petersen S.W., Kistler R.W. et al. Source and tectonic implication of tonalite-trondjemite magmatism in the Klamath Mountains // Contrib. Mineral. Petrol.–1996.–V.123.–P.40–60.

Saito S, Arima M, Nakajima T. et al. Formation of Distinct Granitic Magma Batches by Partial Melting of Hybrid Lower Crust in the Izu Arc Collision Zone, Central Japan // Journal of Petrology.–2007.–48(9).–P.1761–1791.

Wolde B, Team G.G. Tonalite-trondjemite-granite genesis by partial melting of newly underplated basaltic crust: an example from the Neoproterozoic BirBir magmatic arc, western Ethiopia // Precambrian Research.–1996.–V.76.–P.3–14.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КВАРЦИТ-КАРБОНАТНОГО МЕЛАНЖА ОЛЬХОНСКОГО РЕГИОНА

Матюнина П.П.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [rysyu-87@mail.ru](mailto:rysyu-87@mail.ru)*

Относительно небольшая по площади территория Ольхонского региона отличается поразительной пестротой пород, образующих не менее разнообразные тектонические структуры. Отдельные полосы однородного состава или ансамбли, ограниченные небольшой группой различных пород, выделялись предшествующими исследователями в определенные стратиграфические подразделения: горизонты, свиты, подсвиты (Куклей, 1985). Все свиты считались архейскими или нижнепротерозойскими. В настоящее время различными методами твердо установлен только возраст их метаморфизма – 500-465 млн. лет. В.С.Федоровский показал, что наблюдается чередование пластин, имеющих тектонические границы, с разным сочетанием ассоциаций пород. Поэтому, строго говоря, толща не стратифицируется, и далее описание пород будет проводиться в рамках двух крупных подразделений – ольхонской и ангинской толщ.

Породы ольхонской серии слагают остров Ольхон и северную часть Приольхонья до бухты Орсо и низовьев р. Анги (рис. 1). В толще четко выделяются две характерных ассоциации пород, образующих тектонические пластины. Это гнейсово-купольные зоны, сложенные в основном биотитовыми и гранат-биотитовыми гнейсами, мигматитами с прослоями амфиболитов в зоне амфиболитовой фации и диопсид-амфиболовых и двупироксеновых кристаллических сланцев в зоне гранулитовой фации (Федоровский и др., 1993).

Породы ангинской толщи слагают южную часть Приольхонья от бухты Орсо до устья р. Бугульдейка, где Приморский разлом выходит непосредственно на берег оз. Байкал. Толща сложена метавулканитами (плагноклазовыми и пироксеновыми порфиритами, метаандезитами) в переслаивании с пестрыми сланцами, известково-силикатными породами, мраморами, кварцитами и отдельными прослоями гранат-андалузит-биотитовых гнейсов. Породы этой толщи отличаются от ольхонских отложений отсутствием графита в мраморах и кварцитах, низкими содержаниями в них Cr, V и Sr, но высокими содержаниями Mn, Ba и P (Макрыгина и др., 1995).

В тектоническом развитии региона выделяется два этапа – покровно-надвиговый и сдвиговый тектогенез (Федоровский и др.,1993). Первый развивается на стадии каледонской коллизии кратона и островной дуги (около 500 млн. лет), а второй - на позднеколлизиионном этапе (470 млн. лет). Первый этап выразился в образовании синметаморфических деформаций и включает ранние складчатые системы покровного типа.

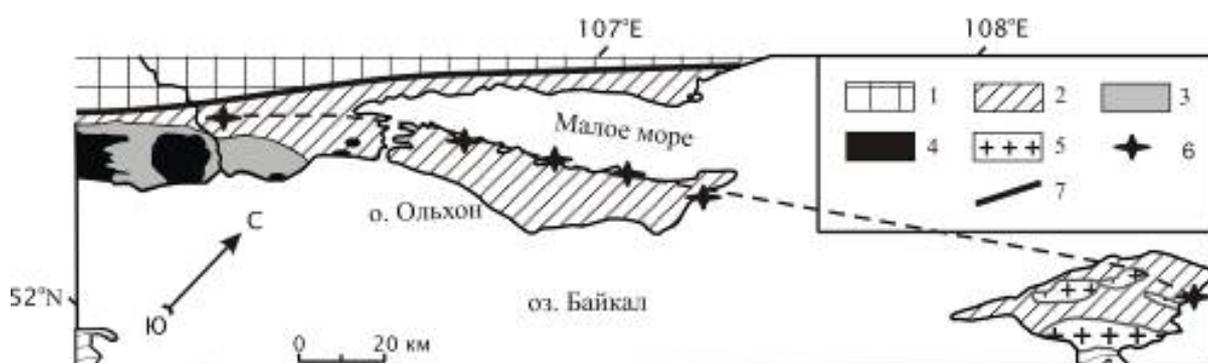


Рис.1. Схематическая карта Ольхонского региона: 1 - Сибирский кратон, 2 - ольхонская серия, 3 - ангинская толща, 4 - габбро Озерского комплекса, 5 - граниты Ангаро-Витимского батолита, 6 - выходы меланжа вдоль зоны сдвига (штрихи), 7 - зона Приморского разлома.

Позднее покровные деформации переросли в сдвиговые, которые выразились в образовании линейных складок, зон меланжа и роев гранитных даек по оперяющим сдвиги трещинам. Полосовой рисунок пород отражает наиболее позднюю, но интенсивно проявленную деформацию вязкого синметаморфического сдвига, а границы полос чаще всего представлены бластомилонитами и очковыми гнейсами. Меланж в Ольхонском регионе был впервые закартирован В.С.Федоровским (1993). Вдоль зоны сдвига наблюдается чередование участков повышенного и пониженного давления. Суперпластичные мраморы тектонически выжимаются из наиболее напряженных участков в зоны пониженного давления, вынося с собой обломки более хрупких пород - кварцитов или амфиболитов. Тела меланжа картируются в виде узких и протяженных линзующихся горизонтов, но чаще они представляют то небольшие, то достаточно крупные по площади поля, не имеющие линейной формы.

Протяженная зона мощного тектонического перетирания была прослежена от мыса Левый Шунтэ (бухта Узур) на севере Ольхона, где меланжированы пачки переслаивания мраморов с углистыми кварцитами и амфиболитами. Далее она проходит через северные мысы острова Ольхон до бухты Семь Сосен и Улан-Харганы в Приольхонье. Обнаружены выходы кварцит-мраморного меланжа и на п-ве Святой Нос, где продолжают выходы

пород ольхонской серии. Чаще всего это кварцит-мраморный меланж, но в бухте Семь Сосен зона меланжа проходит по пачке диопсидовых и амфиболитовых сланцев, глыбы которых образуют хаотичную смесь в дробленном цементе тех же пород.

Особенностью кварцит-карбонатного меланжа Ольхонского региона является проявление в нем редкой Cr-V минерализации: ярко-зеленые слюды, гранаты, пироксены, амфиболы, ванадиевые турмалины. Cr-V минерализация проявлена, главным образом, на контакте обломков кварцитов с мраморами.

Появление Cr-V минерализации определяется даже не столько высокими концентрациями хрома и ванадия в породах, сколько безжелезистым составом мраморов и кварцитов, т.е. отсутствием железистых силикатов. Важную роль в стабилизации примесей Cr и V в породах при осадконакоплении играет восстановительная среда, о которой свидетельствует постоянное наличие графита.

В момент отложения мраморов, кварцитов и диопсидовых сланцев в бассейн практически не поступал терригенный материал, но периодически добавлялась вулканокластика (диопсидовые сланцы) и растворенный материал кор выветривания по основным – ультраосновным породам. В условиях застойного режима хемогенные карбонаты и кварциты неравномерно обогащались остатками органического вещества, сорбирующего V и Cr, что в процессе метаморфизма привело к появлению Cr-V минералов с их укрупнением при перекристаллизации в зонах меланжа.

В кварцитах и кварцитосланцах ольхонской серии наблюдается прямая корреляция содержаний Cr и V, что говорит о едином источнике их поступления в породы (рис. 2).

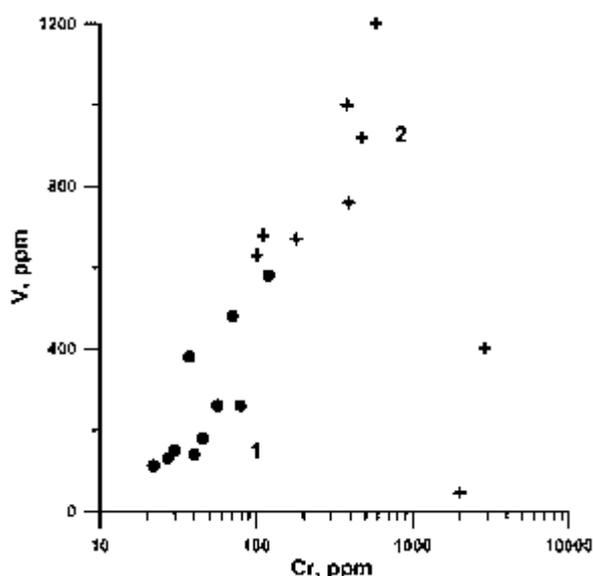


Рис.2. Графитовые кварциты (1) и кварцитосланцы (2) ольхонской серии

Отклонение отдельных точек проб кварцитосланцев, особо обогащенных Cr, отобранных из зон меланжа, свидетельствует, скорее всего, о наличии в породе зерен хромита. Помимо Cr и V кварцевые породы ольхонской серии спорадически резко обогащены Mo, Ag (рис. 3), что характерно для кремнисто-углеродистой формации, а породы ангинской толщи – P, F, Ba.

Формирование исходных осадков ольхонской и ангинской толщ происходило в бассейнах с различными условиями

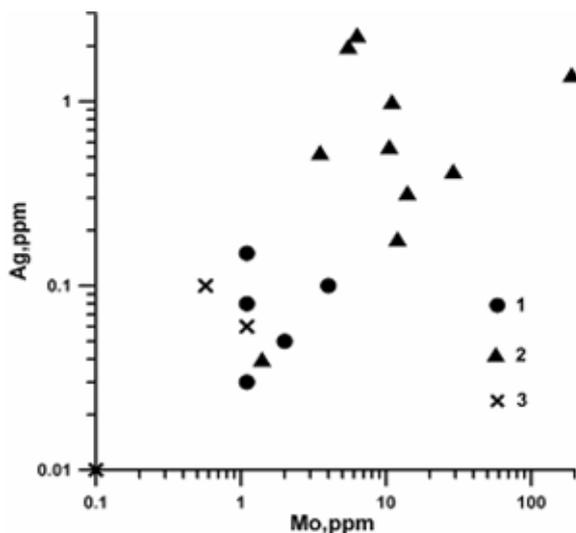


Рис. 3. Соотношение Мо–Ag в мраморах (3) и кварцитах (2) ольхонской и ангинской (1) толщ

седиментации. Судя по тому, что в ольхонской толще метаосадки переслаиваются с основными метавулканитами, состав которых соответствует геохимическому типу окраинноморских толеитов, и постоянно содержат графит и сопутствующие обычно черным сланцам Cr, V, Mo, Ag, можно полагать, что их протолит формировался в окраинном море с восстановительными условиями.

Таким образом, характерные для осадочного процесса изменения концентраций элементов-гидролизатов в ряду кварцита - кварцитосланцы ольхонского

метаморфического комплекса и устойчивая ассоциация их с мраморами и основными сланцами свидетельствуют о хемогенно-осадочной природе их протолита. Кварциты и кварцитосланцы этого комплекса представлены двумя геохимическими типами: с Cr-V спецификой в ольхонской толще и Mn (вплоть до появления пород гондитовой формации) в ангинской толще. Более того, Cr-V породы обогащены Mo, Ag, C, характерными для черных сланцев, а марганцовистые - P, F, Ba – типичными элементами Mn-конкрецией, что свидетельствует о накоплении протолита ольхонской толщи в обстановке окраинного моря и восстановительных условиях, а ангинской – в окислительных условиях на склоне зрелой островной дуги. Наконец, в процессе образования меланжа происходит поступление раствора, за чем следуют метасоматические преобразования, которые являются причиной образования редких Cr-V минералов.

#### Литература:

- Куклей Л. Н. Докембрий Западного Прибайкалья // М.: Наука. ИФЗ АН СССР.-1985.-189 с.
- Макрыгина В.А., Петрова З.И., Конева А.А. Геохимия кварцитов и кварцитосланцев Приольхонья и о-ва Ольхон (Западное Прибайкалье) // Геохимия.-1995.-№10.-С.1447-1464.
- Макрыгина В.А., Петрова З.И., Конева А.А., Суворова Л.Ф. Находка Cr-V-содержащих минералов в мраморах и кварцитах п-ва Святой Нос (оз. Байкал) // Геология и геофизика.-2004.-Т.45.-№12.-С.1441-1449.
- Федоровский В.С., Молчанова Т.В., Лихачев А.В., Добржинская Л. Ф. Новый тип меланжа // Геотектоника.-1993.-№4.-46 с.

# МИНЕРАЛЬНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАЛИЕВЫХ УЛЬТРАОСНОВНЫХ МАГМАТИТОВ ПРИСАЯНЬЯ В СВЯЗИ С ИХ ФОРМАЦИОННОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТЬЮ

Минаева Ю.А.

*Институт земной коры СО РАН,  
ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033, [minaeva@earth.crust.irk.ru](mailto:minaeva@earth.crust.irk.ru).*

В 1958 г. геологами Озерной партией ИТГУ в междуречье Белой и Средней Зимы обнаружены проявления ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород, среди которых позднее в 1959 г. была открыта трубка «Южная». Первоначально породы трубки были классифицированы как лампрофировые эффузивы, затем как кимберлитовые брекчии, впоследствии как кимберлитоподобные породы или ингилиты (Геология и генезис, 1989). Многочисленные жильные и дайковые щелочно-ультраосновные тела бассейнов рр. Белой и Средней Зимы принадлежат калиевой и натровой сериям.

Трубка «Южная» расположена в верховьях р. Белая Зима, в 1,8 км ниже её истока. Вмещающие породы трубки:- песчаники и сланцы урикской свиты нижнего протерозоя. Возраст тела определённый К-Аг методом по флогопитам составляет 650 млн. лет. (Ащепков, 2003). Трубка имеет овальную форму размером 250×270 м. Внутри трубки имеется два столба: южный – 35×40 м и северо-западный – 95×100 м.

По петрографическим данным породы трубки «Южная» принадлежат к массивным и брекчиевым разновидностям. Массивные разновидности пород имеют порфировую структуру. Среди порфировых выделений отмечаются: псевдоморфозы по оливину (10-20%), слюда (10-25%) и пироксен (5-20%). Основная масса представлена лейстами слюды (10-30 %), псевдоморфозами по оливину (10-25%), пироксеном (5-10%) и рудными минералами (5-10%). Матрица породы выполнена серпентином, карбонатом и гидрогранатом, пропитанными рудной пылью.

Брекчиевая разновидность состоит из обломков разнообразных пород и минералов до 50% от общего объема породы. Среди обломков отмечены: ультраосновные включения, метаморфизованные ксенолиты вмещающих пород и щелочные породы.

Фенокристаллы оливина (0,8-2,5 мм до 10 мм), преимущественно округло-вытянутой формы, выполнены серпентином с рудной пылью. Оливин (0,05-0,3 мм) основной массы сложен серпентином и карбонатом. Неизмененный оливин (Fa - 7-9 %, NiO – 0,26-0,31 мас. %) установлен только в составе ксенолитов.

Вкрапленники флогопита (0,8-4 мм) пластинчатого габитуса, имеют оранжевые до светло жёлтых цвета, реже коричнево-зелёные. Кристаллы флогопита в большинстве случаев деформированы – изогнуты, расщеплены. В основной массе флогопит (0,15-0,05 мм) является менее измененным минералом, его форма лейстовидная до неправильной, замещается рудным минералом и гидрогранатом. На классификационной диаграмме в координатах  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  точки составов флогопитов трубки «Южная» попадают в области слюд кимберлита и альнеита (Минаева, Егоров, 2008). Характерны повышенные концентрации  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  во вкрапленниках и их снижение в каймах и зернах основной массы.

Фенокристаллы пироксена (0,9-2,3 мм) представлены зернами округлой или неправильной формы, светло-желтого, зеленоватого оттенка или бесцветными. Отмечены каймы рудного минерала по периферии зерен пироксена, его сростания с флогопитом и замещение карбонатом и рудными минералами. Пироксены основной массы (0,01-0,2 мм) очень сильно замещаются вторичными минералами. Форма выделения - призматическая (0,1-0,15 мм), реже округлая.

Пироксены трубки «Южная» представлены диопсидом. Прослеживается четкая зональность в распределении химических элементов от центральных частей фенокристаллов к их краям. Так, содержания  $MgO$  (максимальное в центральных частях вкрапленников) понижается к краю (от 17,86 до 16,07 мас. %) а  $CaO$  соответственно растёт (от 19,29 до 25,27 мас. %), при постоянных значениях  $FeO_{общ.}$  (3,42-4,48 мас. %). Содержание  $FeO_{общ.}$  увеличивается в зернах основной массы (до 8,26 мас. %). Кроме того, наблюдается постоянная примесь  $Na_2O$  (до 3,41 мас. %), в основном во вкрапленниках. Содержание  $K_2O$  (0,0-2,25 мас. %) и  $Cr_2O_3$  (0,0-1,03 мас. %) в пироксенах сильно варьирует.

В трубке «Южная» отмечены ксеногенные зерна пироксена (3-5 мм) авгитового состава ( $Mg_2Si_2O_6$  57-60 %,  $Ca_2Si_2O_6$  24-28 %,  $Fe_2Si_2O_6$  12-16 %;  $Mg_2Si_2O_6$  23-28 %,  $Ca_2Si_2O_6$  28-34 %,  $Fe_2Si_2O_6$  37-49 %) с повышенными значениями  $Al_2O_3$  (12,13-13,7 мас. %) и  $TiO_2$  (2,61-3,53 мас. %) и постоянными примесями  $Na_2O$  (2,92-3,41 мас. %) и  $K_2O$  (1,73-2,25 мас. %). Для них характерна округлая форма и значительные по объему келифитовые каймы, выполненные полевым шпатом, карбонатом, рутилом, гидрогранатом, флогопитом.

Рудные минералы (0,05-1,2 мм) отмечены в основной массе и в меньшей степени в качестве вкрапленников. Вкрапленники имеют неправильно-округлую форму, зерна основной массы призматическую, кубическую, неправильную. По составу выделены:

хромшпинелиды (0,1-0,15 мм) с каймой из магнетита, титаномагнетиты, магнетиты. Состав хромшпинелидов следующий  $TiO_2$  0,54-1,23 мас. %,  $Al_2O_3$  20,39-23,97 мас. %,  $Cr_2O_3$  43,15-47,91 мас. %,  $FeO_{общ.}$  13,5-20,01 мас. %,  $MgO$  13,57-16,76 мас. %.

Установлены следующие акцессорные минералы: апатит ( $CaO$  52,44-54,59 мас. %,  $SrO$  0,89-3,07 мас. %,  $P_2O_5$  39,92-43,38 мас. %,  $Fe_2O_3$  2,05-4,68 мас. %), сфен ( $SiO_2$  31,87 мас. %,  $TiO_2$  40,41 мас. %,  $FeO_{общ.}$  1,37 мас. %,  $CaO$  29,14 мас. %), ильменит ( $TiO_2$  52,93-54,96 мас. %,  $FeO_{общ.}$  48,35-49,78 мас. %,  $MnO$  0,47-0,82 мас. %), рутил ( $TiO_2$  97,1-100 мас. %,  $Nb_2O_3$  0,6-2,8 мас. %), сульфиды (халькопирит, пирит, троилит, галенит). По литературным данным (Геология и генезис, 1989, Одинцов, 1962) в трубке «Южная» были отмечены розовые и красно-бурые альмандиновые гранаты. Калиевые и натровые полевые шпаты (0,02-0,05 мм), отмечены в келифитовых каймах пироксена, реже в основной массе породы. Карбонат представлен кальцитом и доломит-анкеритом.

Гидрогранат – уграндитового состава, замещает минералы основной массы, реже вкрапленники и был ранее установлен в дайке «Бушканайская» (Восточное Присянье) (Минаева, Егоров, 2008). Практически невозможно идентифицировать замещенные таким образом минералы. Скорее всего, именно с широким развитием в породе гидрограната связаны пониженные значения  $MgO$ . Подобный гидрогранат был установлен ранее в кимберлите Ары-Маастахского поля (Якутия), слюдяном кимберлите трубки «Пионерская» (Архангельская алмазоносная провинция) и в щелочных пикритах Жлобинского поля (Беларусь).

По петрохимическим данным породы трубки «Южная» близки слюдяным пикритам с повышенными содержаниями  $TiO_2$  (1,96-2,52 мас.%) и  $K_2O$  (3,37-4,47 мас. %). Пониженное содержание  $MgO$  (14,03-16,09 мас. %) и повышенные количества  $CaO$  (13,9-17,2 мас. %) обусловлены вторичными изменениями (в частности высокой степенью гидрогранатизации и карбонатизации породы). Индекс контаминации для пород трубки «Южная» составляет 1,84-2,13, что свидетельствует об обогащенности пород коровым материалом. На классификационной диаграмме  $TiO_2-K_2O$  породы трубки «Южная» попадают в поле характерное для базальтоидных кимберлитов типа I.

По геохимическим данным (рис. 1) породы трубки «Южная» обогащены литофильными, высокозарядными и редкоземельными элементами (для них характерны высокие концентрации Zr, Nb, Ce, Y, La и большая сумма РЗЭ). Таким образом, согласно полученным минералого-геохимическим материалам породы трубки «Южная» проявляют большое сходство со слюдяным пикритам.

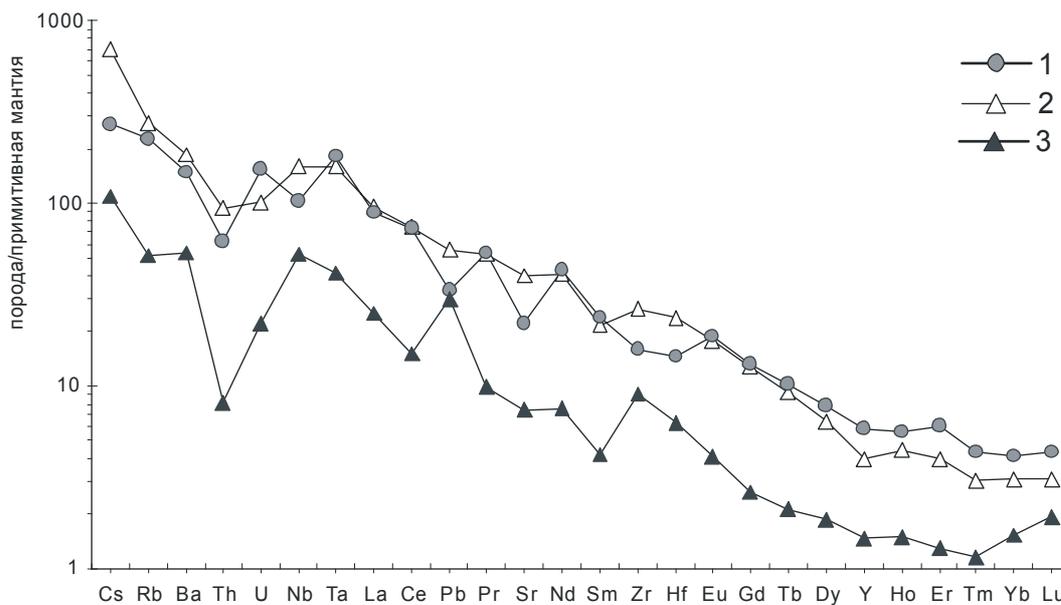


Рис. 1. Распределение редких и редкоземельных элементов, нормированных к примитивной мантии, в слюдяном пикрите трубки «Южная» (1) и дайки «Бушканайская» (2) и кимберлите дайки «Бушканайская» (McDonough W.F., Sun S.S., 1955)

#### Литература:

Ащепков И.В., Травин А.В., Палесский С.В. и др. Геохимия кимберлитовых пород Присяня и их вкрапленников // Современные проблемы формационного анализа, петрологии и рудоносности магматических образований: Тез. докл. Всерос. Сов., Новосибирск.-2003.-С.22-24.

Владимиров Б.М., Логачев Н.А., ВайнерКротова Г.А., Лепин В.С., Иванов А.В., Рассказов С.В. Граница венда и кембрия: Rb-Sr изохронный возраст заключительного события щелочно-ультраосновного магматизма в Присяня // ДАН.-2003.-Т. 389.-№6.-С. 770-780.

Геология и генезис алмазных месторождений. Кн. 1 // Москва.-1989.-С.242.

Минаева Ю.А. Егоров К.Н. Минералого-петрографические особенности дайки кимберлит-пикритового состава в северо-западной части Урикско-Ийского грабена (Восточное Присяня) // ЗВМО.-2008.-№3.-С.23-39.

Одинцов М.М. Структура, вулканизм и алмазоносность Иркутского Амфитеатра // Москва.-1962.-С.285.

McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth // Chem. Geol.-1955.-V.120.-P. 223-253.

## ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ АНГАРО-ВИТИМСКОГО БАТОЛИТА

Носков Д.А.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [den.bboy@gmail.com](mailto:den.bboy@gmail.com)*

Ангаро-Витимский батолит (АВБ) представляет собой ряд «спаянных» гранитоидных массивов Восточного Прибайкалья, занимающих общую площадь более 100 тыс. км<sup>2</sup>. Диориты и монцодиориты начального этапа формирования батолита занимают около 15% площади и тяготеют к провесам кровли и эндоконтактам. Основную часть (не менее 80 %) площади АВБ составляют граниты главного этапа. По имеющимся данным (Литвиновский и др., 1993) интрузивные граниты батолита значительно преобладают над автохтонными. Породы главного этапа гранитообразования представлены олигоклаз-микроклиновыми биотитовыми гранитами плутонической ассоциации. Ксеноморфный облик кварца, отсутствие его высокотемпературной дипирамидальной разновидности, а также тёмно-бурый железистый биотит указывают на медленное остывание магмы и относительно невысокую температуру кристаллизации минералов с упорядоченной структурой. Это хорошо согласуется с гигантскими объемами магматизма и оценками глубин внедрения магмы, составляющими 10-30 км (Литвиновский и др., 1993; Турутанов и др., 2006). Диориты и монцодиориты начального этапа отличаются гибридным – содержат базитовые включения, имеют повышенные содержания биотита с появлением роговой обманки. Во всех разновидностях пород батолита присутствуют разности, обогащенные фенокристаллами калиевого полевого шпата. Он представляет собой однородный (свежего облика) решетчатый микроклин с небольшим содержанием альбитового минала, о чем свидетельствует отсутствие (за некоторым исключением) пертитовых вростков. Такой микроклин является самой низкотемпературной разновидностью калишпатов. Пойкилитовые включения и степень идиоморфизма говорят о более поздней кристаллизации порфировых выделений микроклина.

Зазинский комплекс образует вытянутый вдоль юго-восточной части АВБ магматический пояс, сложенный небольшими массивами сиенит-гранитной ассоциации. Некоторые исследователи относят породы зазинского комплекса к АВБ (Ярмолюк и др., 1997). Однако, граниты и аляскиты зазинского комплекса по петрографическим особенностям отличаются от плутонических гранитов АВБ и относятся к

субвулканической ассоциации, о чем свидетельствует ряд признаков. Калинатровый полевой шпат представлен ортоклаз-пертитом, а не решетчатым микроклином, как в баргузинских гранитах. Повышенное количество альбитового пертита (45-50 %), наличие пирамидального кварца, магнезиального биотита и четко выраженная зональность плагиоклазов указывают на относительно высокую температуру кристаллизации магмы. Присутствие пустот и флюидных включений свидетельствует о флюидонасыщенности расплава и низком давлении. Наличие эффузивных аналогов южнее рассматриваемой территории подтверждает вулканогенно-плутоногенный генезис пород зазинского комплекса.

По химическому и минеральному составу, по геохимическим особенностям автохтонные и аллохтонные граниты АВБ фактически не различаются. Они образуют известково-щелочной тренд дифференциации, являются типичными палингенными гранитами с повышенными содержаниями Ва (до 2000 г/т и более) и Sr (до 1000 г/т и более), низкими концентрациями Li (20-25 г/т) и Cs (1-2 г/т). Различия между авто – и аллохтонными гранитами обнаруживаются только в характере распределения редкоземельных элементов (РЗЭ). Аллохтонные граниты характеризуются относительно высокими содержаниями РЗЭ (180 г/т) и отсутствием европиевой аномалии. Автохтонные граниты (гибридные и гнейсовидные) отличаются низкими содержаниями РЗЭ (80 г/т) и положительной европиевой аномалией (рис. 1а). Сходный с ними характер распределения РЗЭ и наличие европиевого максимума имеют вмещающие гранат-плагиоклаз-биотитовые сланцы (рис. 1а).

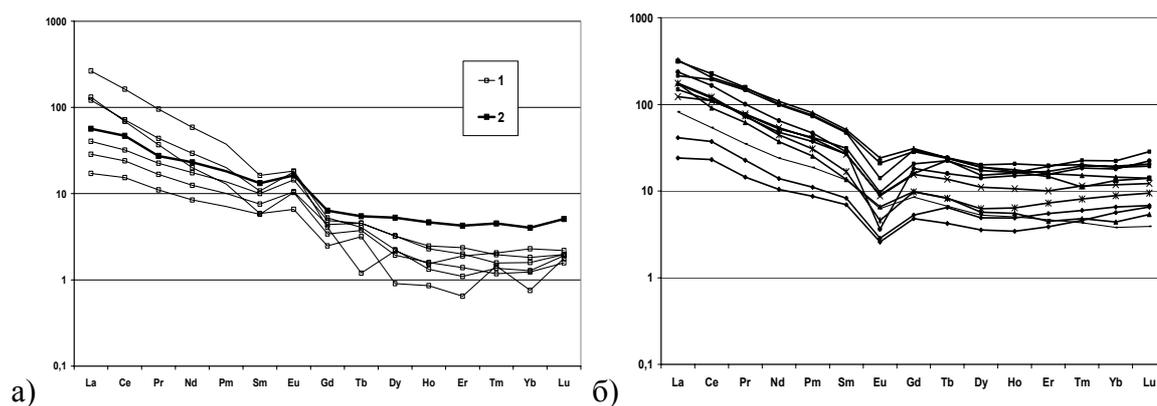


Рис. 1. Спектры редкоземельных элементов гранитоидов, нормированных относительно состава хондрита (Sun, McDonough, 1989). а) автохтонные граниты Ангаро-Витимского батолита (1) и гранат-плагиоклаз-биотитовый сланец (2); б) граниты зазинского комплекса

Породы зазинского комплекса резко отличаются по своим геохимическим особенностям от баргузинских гранитов. Для зазинских гранитоидов характерны относительно пониженные концентрации Ва (300 г/т), Sr (100 г/т), В (6 г/т) и повышенные концентрации Со, Ni, Мо, щелочных элементов и образование субщелочного тренда дифференциации (рис. 2) в отличие от известково-щелочного, характерного для баргузинских гранитов. Появление в гранитах зазинского комплекса европиевого минимума (рис. 1б) свидетельствует о других условиях их образования в отличие от баргузинских. Также отчетливо баргузинские и зазинские граниты различаются по концентрациям Th и U (рис. 3). В зазинских гранитоидах содержание U увеличивается в 2,5 раза, а Th – почти на порядок (Th-34, г/т, U-4,8 г/т). В баргузинских гранитоидах такой дифференциации по U и Th не отмечается.

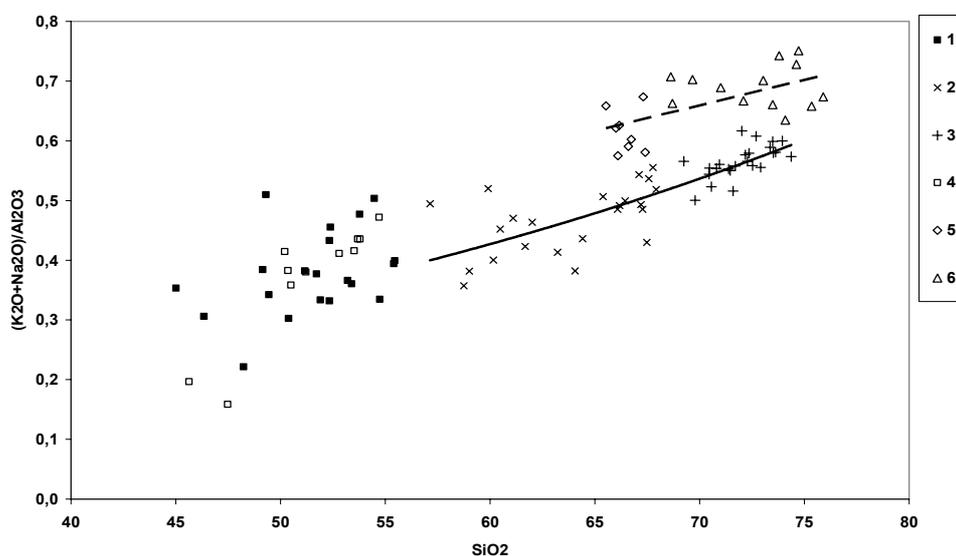


Рис. 2. Диаграмма  $(K_2O+Na_2O)/Al_2O_3 - SiO_2$  для пород баргузинского и зазинского комплексов.

1 – габброиды, ассоциирующие с породами баргузинского комплекса, 2 – монцодиориты, кварцевые диориты, гранодиориты баргузинского комплекса, 3 – граниты баргузинского комплекса; 4 – габброиды, ассоциирующие с породами зазинского комплекса, 5 – сиениты зазинского комплекса, 6 – граниты зазинского комплекса

До сих пор продолжается дискуссия о возрасте АВБ. До конца 80-х годов 20 века в состав Ангаро-Витимского батолита (АВБ) включался баргузинский комплекс и его аналог на севере батолита – конкудеро-мамаканский. На основании данных о геологических взаимоотношениях возраст АВБ считался раннепалеозойским (О-S). Б.А. Литвиновским в рамках АВБ были выделены монцодиориты начального этапа, граниты главного этапа, а в их составе аллохтонные (интрузивные) и автохтонные (гнейсовидные)

разновидности (Литвиновский и др., 1992). В рамках этих представлений прорывающие АВБ граниты зазинского комплекса имели возраст от среднего до позднего палеозоя.

С конца 80-х годов было получено большое количество Rb-Sr и U-Pb датировок возраста гранитов АВБ. Подавляющее большинство датировок баргузинского комплекса указывает на позднепалеозойский возраст (340-280), и лишь небольшая часть из них – на раннепалеозойский (445-420 млн. лет). Граниты зазинского комплекса всеми исследователями считаются позднепалеозойскими.

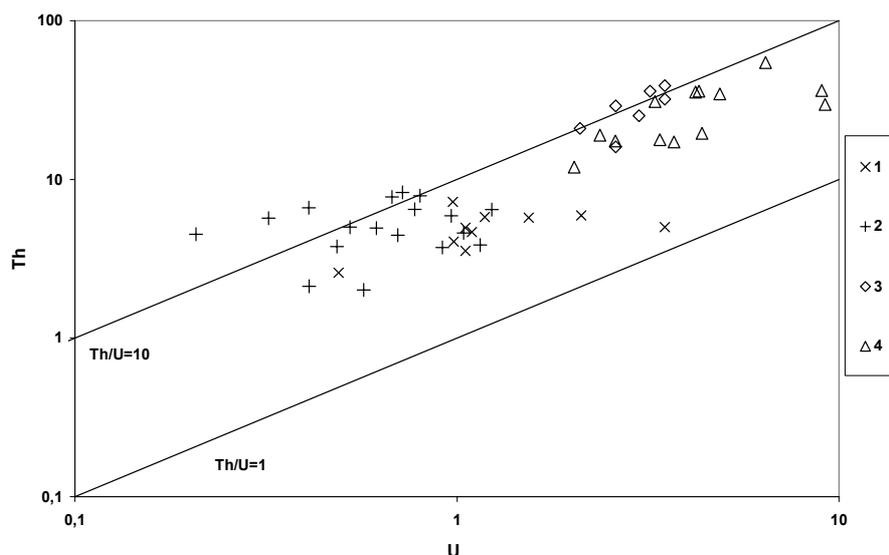


Рис. 3. Диаграмма соотношения Th-U для пород баргузинского и зазинского комплексов.

1 – монцодиориты, кварцевые диориты, гранодиориты баргузинского комплекса, 2 – граниты баргузинского комплекса, 3 – сиениты зазинского комплекса, 4 – граниты зазинского комплекса

Однако, во-первых, позднепалеозойские датировки АВБ противоречат определению верхней возрастной границы батолита в связи с налеганием девонских отложений на типичные граниты баргузинского комплекса (Литвиновский и др., 1993; Кременецкий, Хрусталеv, 2008). Разница между возрастными этапами баргузинского комплекса дает диапазон возрастов почти в 100 млн. лет, что должно было сопровождаться сменой нескольких геодинамических обстановок на данной территории и делает невозможным отнесение гранитов к единому магматическому процессу. Во-вторых, вследствие получения таких возрастных датировок возникло перекрытие позднепалеозойских возрастных данных баргузинского и зазинского комплексов.

Существующие интерпретации возрастных датировок предполагают либо полихронное формирование батолита с выделением двух этапов: каледонского и герцинского (Неймарк и др., 1993), либо одноэтапное – в позднем палеозое (Ярмолук и др., 1993).

др., 1997). Проблема несоответствия возрастов может быть решена либо дополнительным определением возраста соответствующих петротипов в рамках баргузинского комплекса, либо определением причины несоответствия датировок.

Нами было проведено определение возраста гранитов баргузинского комплекса (Герасимов и др., 2007) в двух массивах из пространственно разобщенных частей Ангаро-Витимского батолита: Тельмамском, расположенном на северном фланге батолита в бассейне среднего течения р. Витим, и Гаргинском – в центральной части батолита. Оба массива находятся в районах интенсивных гравитационных аномалий, маркирующих положение и отражающих морфологию магмаподводящих каналов. Результаты датирования приведены на рисунках 4а и 4б и показывают раннепалеозойский возраст. Позднее датировка Гаргинского массива была подтверждена датировкой по монациту  $425 \pm 2$  млн. лет (Рыцк, 2008).

Датирование зазинского комплекса было выполнено на примере Шалутинского массива, подтвердило его позднепалеозойский возраст и показало различие во времени внедрения гранитоидов двух фаз. Возраст гранитоидов ранней фазы равен  $313 \pm 6$  млн. лет, а возраст лейкократовых гранитов поздней фазы –  $302 \pm 25$  млн. лет (рис. 5). Эта датировка согласуется с U-Pb датировкой циркона из лейкократовых гранитов Ангырского массива ( $303 \pm 7$  млн. лет), также относимых к зазинскому комплексу (Ярмолюк и др., 1997).

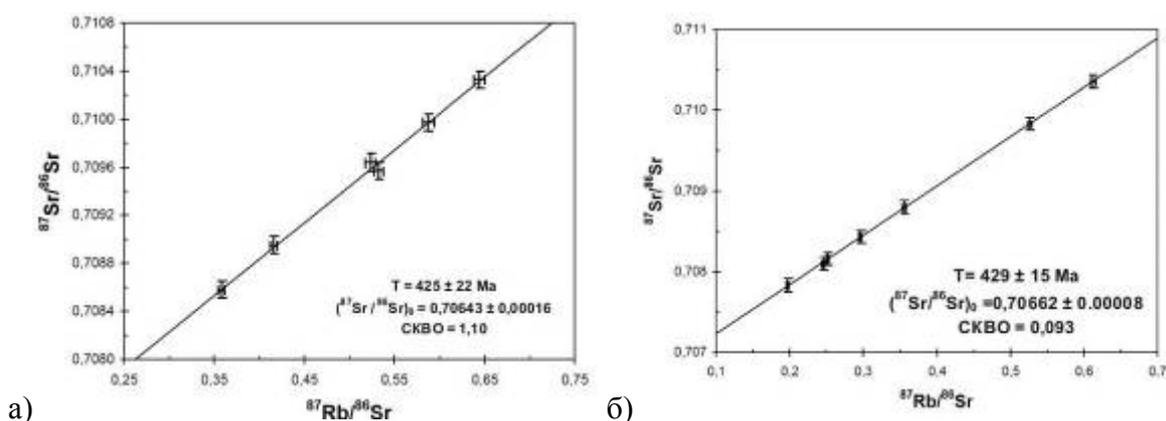


Рис. 4. Изохроны, полученные Rb-Sr методом для гранитов баргузинского комплекса: а) Гаргинский массив, б) Тельмамский массив

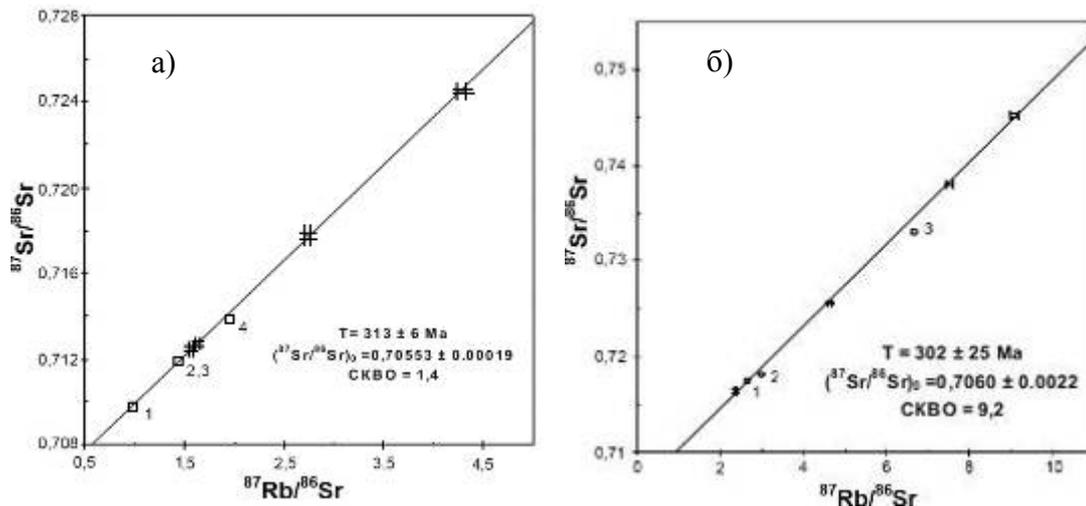


Рис. 5. Изохроны для пород Шалутинского массива: а) кварцевые сиениты Шалутинского массива, точки: 1, 2, 3, 4 – по данным (Литвиновский и др., 1999), остальные точки – по данным (Герасимов и др., 2007); б) лейкограниты, точки: 1, 2, 3 – по данным (Литвиновский и др., 1999), остальные точки – по данным (Герасимов и др., 2007).

Полученные новые результаты выявили отчетливые различия петрохимических, геохимических и изотопных характеристик гранитоидов баргузинского и зазинского комплексов. Граниты баргузинского комплекса, производные известково-щелочной магмы, образовались в раннем палеозое (силур). Позднепалеозойские (карбон) субщелочные гранитоиды зазинского комплекса генетически отличаются от гранитов баргузинского комплекса. Они являются постбатолитовыми интрузиями и должны относиться к вулcano-плутонической ассоциации Монголо-Забайкальского подвижного пояса.

*Работа поддержана проектами РФФИ № 06-05-65054 и 08-07-98003.*

#### *Литература:*

Герасимов Н.С., Гребенщикова В.И., Носков Д.А., Калмычкова Т.Н., Серебrenников Л.М. О раннепалеозойском возрасте Ангаро-Витимского батолита // Материалы Всеросс. науч. совещая «Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту)». Институт земной коры СО РАН.-2007.-Вып.5.-Т.1 –С. 49-51.

Кременецкий И.Г., Хрусталеv В.К. Магматизм центральной части Байкальской горной области // Граниты и эволюция Земли: геодинамическая позиция, петрогенезис и рудоносность гранитоидных батолитов. Материалы I Международной геологической конференции, Улан-Удэ.- 2008. – Изд-во Бурятского научного центра СО РАН.–С.204-207.

Литвиновский Б. А., Занвилевич А. Н., Алакшин А. М. и др. Ангаро-Витимский батолит – крупнейший гранитный плутон. Новосибирск: Изд-во ОИГГМ СО РАН.– 1993.– С.141.

Литвиновский Б.А., Посохов В.Ф., Занвилевич А.Н. Новые Rb-Sr данные о возрасте позднепалеозойских гранитоидов Западного Забайкалья // Геология и геофизика.-1999.- Т.40.- № 5.- С.694-702.

Неймарк Л.А., Рыцк Е.Ю., Ризванова Н.Г., Гороховский Б.М. О полихронности Ангаро-Витимского батолита по данным U-Pb метода по циркону и сфену // ДАН.-1993.-Т. 333.- №5.- 634-637.

Рыцк Е.Ю., Макеев А.Ф., Сальникова Е.Б. и др. Возраст гнейсогранитов гаргинской «глыбы» баргузино-Витимского супертеррейна // Граниты и эволюция Земли: геодинамическая позиция, петрогенезис и рудоносность гранитоидных батолитов: Материалы I международной конференции. Улан-Уде: Изд-во БНЦ СО РАН.-2008.-С.-334-335.

Турутанов Е.Х., Гребенщикова В.И., Носков Д.А. Форма, размеры и вещественный состав пород Ангаро-Витимского батолита // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы совещания. Вып.4. Институт Земной коры СО РАН-2006.- Т.2.- С.183-187.

Ярмолук В. В., Будников С. В., Коваленко В. И. и др. Геохронология и геодинамическая позиция Ангаро-Витимского батолита // Петрология.-1997.-Т.5.- №5.-С.451-466.

Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes 1Eds. A.D. Saunders, M.J. Narry // Magmatism in the Ocean Basins Geol. Soc. Spec. Publ.-1989.- № 46.- P. 313-345.

# МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АЛЬБИТИЗИРОВАННЫХ ГРАНИТОВ ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Рампилов М.О.

*Геологический институт СО РАН,  
ул. Сахьяновой, ба, Улан-Удэ, 670047, [mrampilov@mail.ru](mailto:mrampilov@mail.ru)*

Альбитизированные граниты (апограниты) являются реальным источником для извлечения и последующего промышленного получения ниобия, тантала, лития, бериллия, иттрия, редких земель, циркония, олова и других элементов.

Территория Западного Забайкалья является одним из регионов, где широко распространены альбитизированные граниты. В настоящее время здесь известно около двадцати массивов этих пород (Сайвонинский, Ирбо, Муйский, Безымянский, Оймурский, Амнуннинский и др.). По петрографическим и минеральным особенностям многие из них подобны гранитам А-типа. Относительно известково-щелочных гранитов Ангаро-Витимского батолита, в которых они находятся, в них заметно выше кремнекислотность, содержание щелочей (9-10 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) и ниже – Mg, Ca, окисного и закисного железа. Породы характеризуются более высоким уровнем концентрации Rb, Li, Nb, Zr, F и существенно более низкими стронция и бария. Это небольшие по размерам массивы и дайки, расположенные в метаморфических толщах на периферии гранитных плутонов, представляющие собой в разной степени альбитизированные апикальные части гранитных выступов. Можно полагать, что они являются результатом глубокой дифференциации магматического расплава, сопровождавшейся накоплением летучих, редких элементов и более всего ниобия и тантала.

Нами проведено изучение трех участков альбитизированных пород. По петрохимическим особенностям они представлены лейкогранитами и щелочными гранитами. Первые (Антипин и др., 1997, 1999) близки к редкометалльному литий-фтористому типу (Безымянский, Амнуннинский массивы). Вторые (бассейн р. Келяны) содержат щелочные пироксен и амфибол. Выделенные типы отчетливо различаются особенностями редкометалльной и редкоземельной минерализации, представленной почти исключительно рассеянной вкрапленностью зерен рудных минералов и их сростаний в альбитизированных участках пород. Перечень минералов из альбититов различных участков представлен в таблице 1.

Типоморфными второстепенными минералами **Безымянского массива** являются флюорит и магнетит. Содержание тантала в альбитизированных гранитах варьирует в

пределах первых тысячных долей процента, ниобия 38-43 г/т, циркония 35-92 г/т, отношение Nb/Ta равно около 5. Главным носителем ниобия является колумбит, меньшая часть его связана с фергусонитом и самарскитом. Два последних минерала отличаются высокой концентрацией иттрия, урана, тория и тяжелых лантаноидов. В цирконе кроме гафния также присутствует повышенное содержание  $Y_2O_3$  (0,3 мас. % в среднем) и  $ThO_2$  (0,6 мас. %). Ниобий присутствует (до первых процентов) в рутиле, ильмените и ильменорутиле. Торий и легкие лантаноиды сконцентрированы в алланите, монаците. Многие минералы массива обогащены марганцем. В колумбите доля этого элемента составляет более 0,6 ф.к, а в гранате до 45 % приходится на спессартиновый минерал. Биотит, ильменит и алланит содержат до 4,5 мас. %  $MnO$ , а среди магнетита встречаются разновидности близкие к составу якобсита.

Таблица 1. Рудные минеральные парагенезисы в проявлениях альбитизированных пород

Участки		
Безымянский	Амнуннинский	Ирбо
Циркон	Циркон	Циркон
Алланит	Алланит	Алланит
Колумбит	Колумбит	Ферсмит
Y-фергусонит	Y-флюорит	Y-фергусонит
Монацит	Монацит	Ксенотим
Ксенотим	Флюоцерит	Иттриалит
Рутил (*3,96)	Торит (**4,83)	Таленит
Ильменит (*0,47)	Рутил (*1,28)	Y-бриголит
Биотит (Li)	Ильменит (*0,93)	Nd-фергусонит
Протолитионит	Титанит (*0,2, **0,26)	Торит
	Полилитионит	Пирохлор
		Чевкинит
		Nb-чевкинит
		Титанит (*2,78, **1,54)

Примечание. В скобках даны содержания (мас. %)  $Nb_2O_5^*$  и  $Y_2O_3^{**}$ .

В альбитизированных гранитах **Амнуннинского массива** слюды представлены лепидомеланом (до сидерофиллита), частично менее железистым биотитом, мусковитом, полилитионитом. Содержание магнетита в них достигает 2,8 %, циркона 0,4 %. Кроме того, установлены ильменит, гематит, сульфиды, эпидот, амфиболы, титанит, апатит, флюорит, монацит, пирохлор, колумбит. Ниобий сконцентрирован в колумбите. В титаните и торите присутствует от десятых долей до 1,5 мас. %  $Nb_2O_5$ . Концентраторами РЗЭ являются алланит, монацит, флюоцерит, иттрофлюорит. В первых трех минералах редкоземельные элементы представлены существенно легкими лантаноидами, в последнем – тяжелыми. Во флюоцерите, торите, алланите, монаците до первых процентов присутствует иттрий.

Как и в случае с Безымянским массивом, отмечается повышенная марганцовистость минералов. В колумбите количество MnO варьирует от 13,0 до 14,5 мас. %. В пределах 2-4 мас. % MnO содержится в биотите, алланите и в амфиболе.

**Щелочные граниты** бассейна р. Ирбо (участки Водораздельный, Большой, Озерный I, II) представлены телами существенно калишпатовых альбитизированных пород с эгирином-диопсидом, щелочным амфиболом, биотитом, небольшими количествами магнетита, флюорита. В отличие от описанных выше участков, для них не характерен марганец, а слюда относится к железистому низкотитанистому биотиту (от 1,5 до 2,35 мас. %  $TiO_2$ ). Особенностью проявлений является многообразие минеральных видов с ниобием, танталом, иттрием, РЗЭ. Концентраторами ниобия выступают пироклор, ферсмит и фергусонит. До нескольких процентов  $Nb_2O_5$  присутствует в алланите и титаните. Пироклор отличается повышенной танталоносностью (обычно более 5 мас. %  $Ta_2O_5$ ) и титаноносностью (до 10 мас. %  $TiO_2$ ). Легкие лантаноиды сконцентрированы в чевкините, алланите, Се-фергусоните. Среди чевкинита выделяется две разновидности. Одна из них характеризуется резко пониженным содержанием РЗЭ (около 37 мас. %), повышенным железом (11-18,5 мас. %), присутствием до 5,9 мас. %  $Nb_2O_5$ , пониженным титаном (14,5 мас. %  $TiO_2$  при 18 % в другой разновидности).

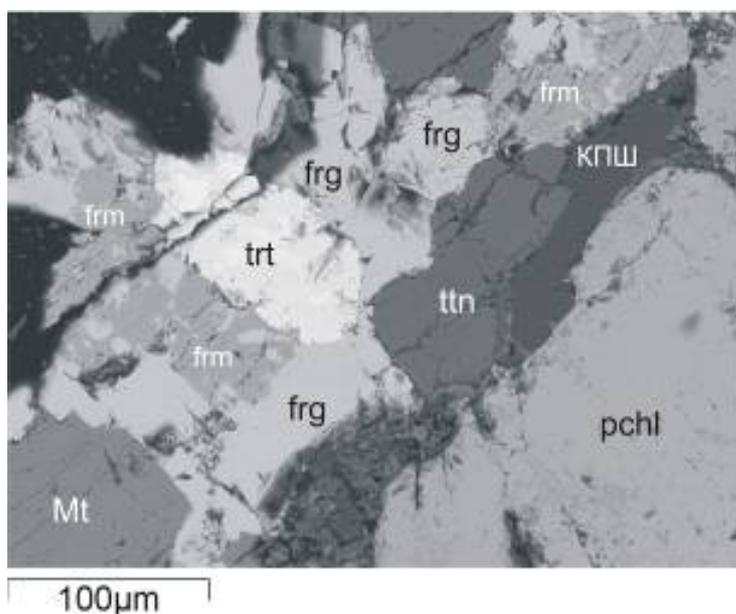
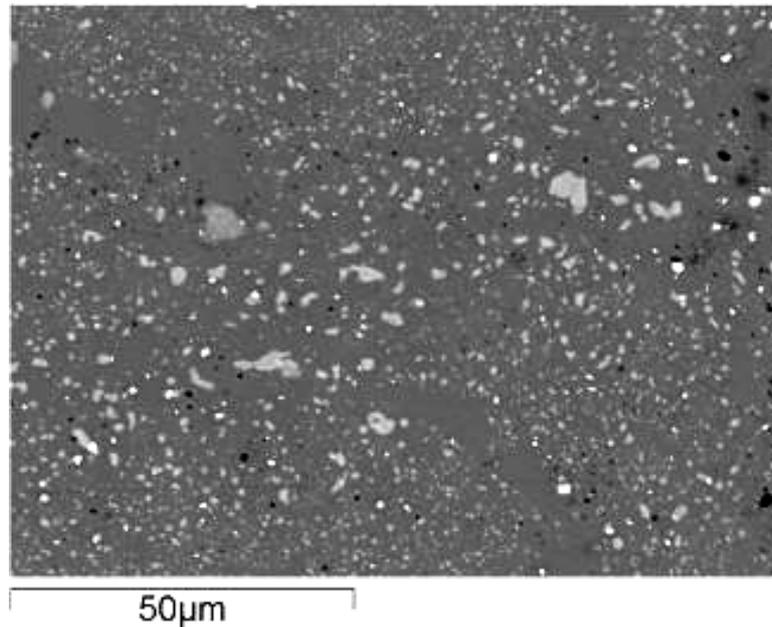


Рис. 1. Ассоциация пироклора (pchl), КПШ, титанита (ttn), фергусонита (frg), ферсмита (frm), торита (trt) и магнетита (Mt) в альбитите, участок Ирбо

Обычным минералом альбититов является циркон, содержащий от 1 до 6 мас. %  $HfO_2$ . В большей части зерен его присутствует эмульсионная вкрапленность таленита,

иттриалита, ксенотима, торита, обусловивших метамиктизацию минерала. Большая часть включений расположена в центральных зонах зёрен.



*Рис. 2.* Характер выделения иттриевых минералов (таленит, иттриалит, иттробритолит, ксенотим) в цирконе из альбитита, участок Ирбо.

*Литература:*

Антипин В.С., Горегляд А.В., Савина Е.А., Митичкин М.А. Эволюция литий-фтористых гранитов с образованием редкометалльных слюдяных шлиров // Геология и геофизика.–1997.–Т.38.–№ 7.–С.1216-1227.

Антипин В.С., Савина Е.А., Митичкин М.А., Переляев В.И. Редкометалльные литий-фтористые граниты, онгониты и топазиты южного Прибайкалья // Петрология.–1999.–Т. 7.–№2.–С.141-155.

# ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СРЕДНЕ- ВЕРХНЕЮРСКИХ МАГМАТИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ АЛЕКСАНДРОВО-ЗАВОДСКОЙ ВПАДИНЫ

Сасим С.А.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [sasimserg@mail.ru](mailto:sasimserg@mail.ru)*

Александрово-Заводская впадина расположена в центральной части Юго-Восточного Забайкалья, в пределах Монголо-Охотского складчатого пояса и входит в состав Аргунской структурно-формационной зоны. Она представляет собой рифтогенную депрессионную структуру, образовавшуюся в период перехода Монголо-Охотского пояса к внутриконтинентальному этапу развития в мезозойское время (Булнаев, 2006).

В пределах Александрово-Заводской впадины особый интерес представляют средне-верхнеюрские интрузивные образования акатуевского комплекса и эффузивные породы такого же возраста кайласской свиты, с которыми связана полиметаллическая и золоторудная минерализация.

Исходя из пространственной близости акатуевского комплекса и вулканических образований кайласской свиты, схожих петро- и геохимических характеристик, рядом исследователей (Захаров, 1974; Таусон и др., 1984) было показано, что они представляют собой единую вулканоплутоническую ассоциацию.

Акатуевский комплекс представляет собой совокупность интрузивных тел, которые образуют штоки размером от 0,1 до 40 км<sup>2</sup>. Большую часть комплекса составляет Акатуевский массив, занимающий в современном эрозионном срезе 40 км<sup>2</sup> и залегающий в форме гарполитообразного тела (Объяснительная записка..., 2001). Массив имеет трехфазное строение, первая фаза которого сложена оливинными монцонитами и монцогаббро, вторая (главная) – монцонитами и кварцевыми монцонитами, третья (заключительная) – дайками и дайкообразными телами сиенит-порфиоров. Изотопный К-Аг возраст пород первой и главной фаз массива соответствует поздней юре и лежит в пределах 166-147 млн. лет (Таусон и др., 1984). Породы третьей интрузивной фазы характеризуются большим разбросом изотопных К-Аг дат – 147-118 млн. лет, соответствующих поздней юре – раннему мелу (Таусон и др., 1984). Нельзя исключить, что этот большой возрастной интервал, обусловлен включением предыдущими исследователями в состав пород третьей фазы Акатуевского массива дайковых и

субвулканических образований трахибазальт-риолитовой рифтогенной серии раннемелового возраста, широко развитой в пределах Александрово-Заводской впадины.

Кайласская свита, имеющая средне-верхнеюрский возраст, с угловым несогласием залегает на отложениях нижней-средней юры и доюрских гранитоидах, либо имеет с ними тектонические контакты и, в свою очередь, перекрывается образованиями нижнего мела (Объяснительная записка..., 2001). Она сложена двумя пачками вулканитов среднего-основного состава, разделенных пачкой туфогенно-осадочных пород.

По соотношению суммы щелочей ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) и кремнекислотности ( $\text{SiO}_2$ ) в образованиях Акатуевского массива и вулканитах кайласской свиты породы соответствуют умеренно-щелочной серии.

Отношение  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  в породах Акатуевского массива варьируют от 0,57 до 1,32 (для первой фазы массива отношение составляет 0,79-0,82; для второй – 0,69-0,97; для третьей – 0,70-1,32), а в вулканитах кайласской свиты от 0,49 до 1,78, что позволяет отнести их к шошонит-латитовой серии (рис. 1).

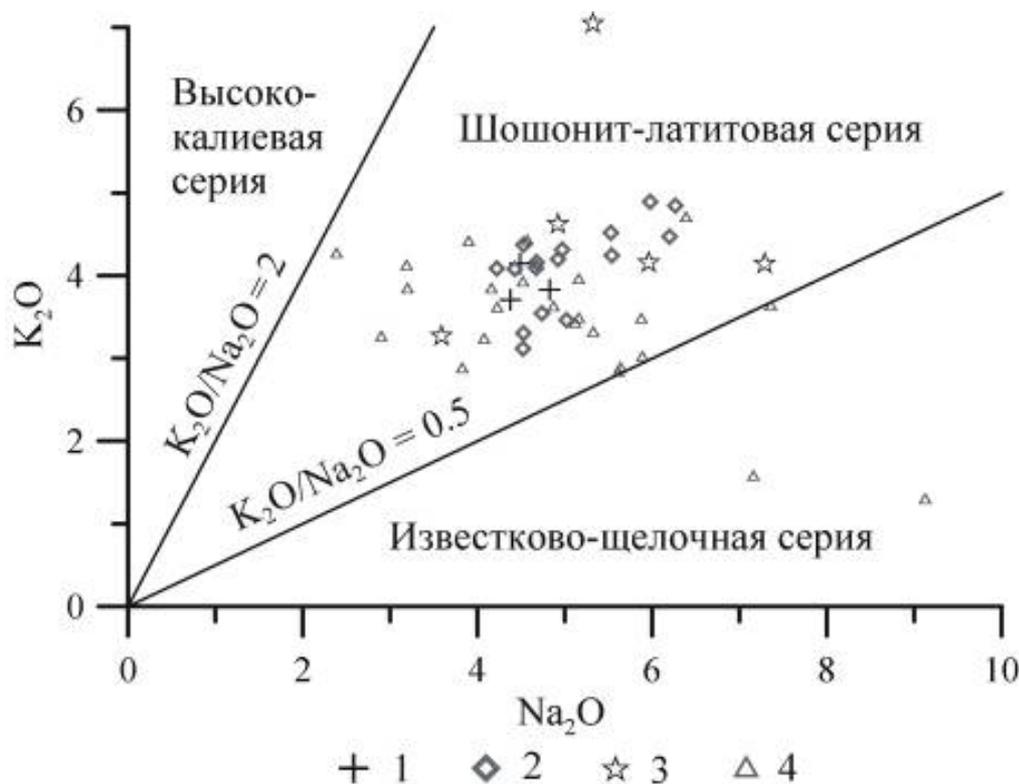


Рис. 1. Диаграмма  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  для пород Акатуевского массива и вулканитов кайласской свиты, иллюстрирующая их шошонит-латитовую специализацию. Условные обозначения: 1-3 – фазы внедрения Акатуевского массива. 1 – первая фаза, 2 – вторая (главная) фаза, 3 – третья (заключительная) фаза. 4 – вулканические породы кайласской свиты.

Поведение редкоземельных элементов в породах Акатуевского массива и эффузивах кайласской свиты сходное и характеризуется их большим суммарным содержанием (в среднем от ~ 419 ppm для образований первой фазы, постепенно снижаясь до ~ 218 ppm, для третьей фазы массива и 367 ppm для вулканитов кайласской свиты), их высокой степенью фракционирования (величина La/Yb(N) в породах Акатуевского массива составляет 31,06–41,38 (первая фаза), 19,50–41,42 (вторая фаза), 8,69–32,22 (третья фаза); La/Yb(N) отношение в вулканитах кайласской свиты варьирует в пределах 21,6–40,4) и умеренно выраженной отрицательной европиевой аномалией.

Породы первой и второй фаз Акатуевского массива характеризуются существенной обогащенностью по отношению к среднему составу базальтов островных дуг (OIB) такими группами элементов как LILE, REE, Th, U, при значительном дефиците в области HFSE и P. Аналогичным образом ведут себя указанные элементы в вулканических породах кайласской свиты.

Поведение HFSE (минимумы Nb и Ti) свидетельствует о том, что мантийный источник расплавов шошонит-латитовой серии был метасоматически изменен предшествующим процессом субдукции. Воздействие на мантийный субстрат преимущественно водного флюидного потока, генерирующегося в результате дегидратации погружающейся океанической коры, способствует стабилизации таких аксессуарных фаз, как рутил, концентрирующих в себе HFSE. При последующем плавлении такого мантийного источника, формирующиеся расплавы оказываются резко обеднены элементами высокочарядной группы.

Первичные изотопные отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  для интрузивных пород Акатуевского массива характеризуются величинами 0,70644–0,70677, указывая тем самым на участие корового материала в контаминации исходного расплава, сформировавшего породы массива. С другой стороны, породы Акатуевского массива имеют отрицательные значения  $\epsilon\text{Nd}_{(0)}$ , равные от (-2,1) до (-0,2), что также свидетельствует о процессе контаминации расплава коровым веществом (рис. 2). Состав этого корового компонента должен характеризоваться величинами  $\epsilon\text{Nd} \geq (-10)$ , что отличает его от общепринятых средних составов верхней ( $\epsilon\text{Nd} = -25$ ) или нижней континентальной коры ( $\epsilon\text{Nd} = -30$ ). Предположительно, таким изотопным составом может обладать фанерозойская континентальная кора региона, в составе которой значительное место занимают отложения аккреционных клиньев и островных дуг. Особенности изотопного состава свинца в породах Акатуевского массива подтверждают выводы, сделанные выше на

основе микроэлементной и Sr-Nd изотопной характеристик. Точки составов пород Акатуевского массива на диаграмме  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  лежат между кривыми изотопной эволюции свинца мантии и верхней коры, указывая на смешение в интрузивных породах свинца обоих резервуаров (Татарников и др., 2009).

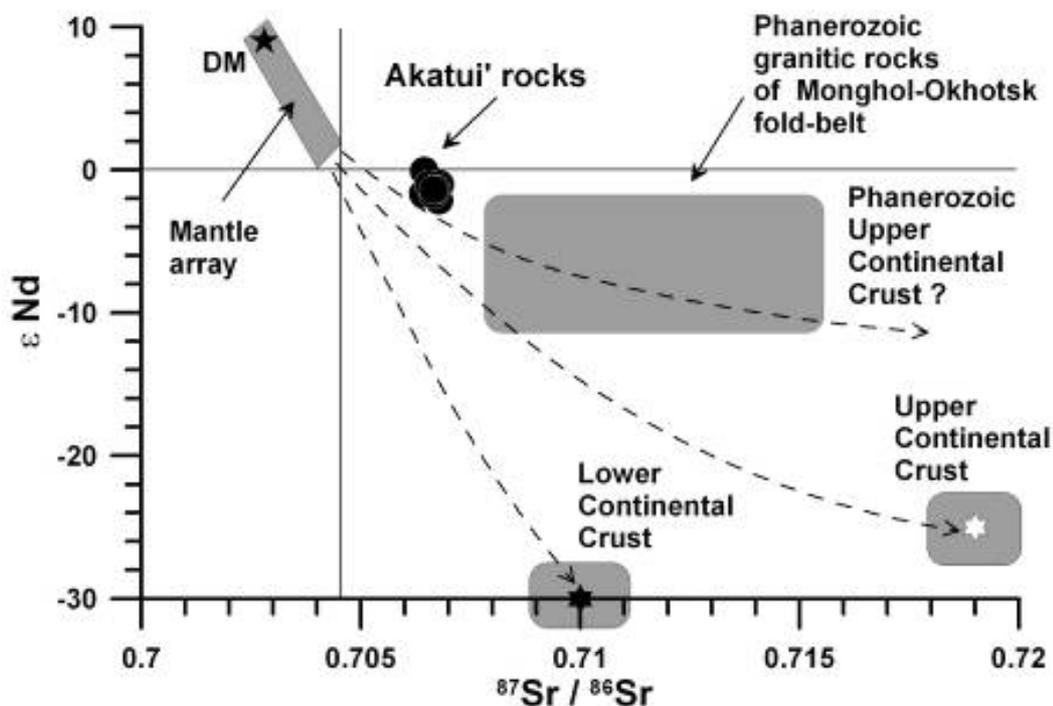


Рис. 2. Изотопная диаграмма  $\epsilon\text{Nd}_{(0)}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(0)}$  для пород Акатуевского массива Юго-Восточного Забайкалья.

Таким образом, исследование поведения изотопных отношений Sr, Nd и Pb на примере Акатуевской вулкано-плутонической ассоциации показало, что расплавы шшонит-латитовой серии Восточного Забайкалья формировались при участии, по крайней мере, двух источников вещества – мантии, возможно, обогащенного типа, и верхнекорового субстрата при подчиненной роли последнего.

### Литература

Булнаев К.Б. Формирование впадин «Забайкальского» типа // Тихоокеанская геология.-2006.–Т.25.– №11.–С.18-30.

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

Захаров М.Н. Петрохимия и геохимические особенности Акатуевского массива и связанных с ним малых интрузий (Восточное Забайкалье) // Геохимия редких элементов в магматических комплексах Восточной Сибири. – М.: Наука.-1972.-С.97-131.

Объяснительная записка к геологической карте РФ масштаба 1:200 000. Лист М-50-Х. М. 2001 г.– 132 с.

Татарников С.А., С.И. Дриль С.И., Владимирова Т.А., Сасим С.А. Изотопный состав свинца полиметаллических руд и связанных с ними пород мезозойских постаккреционных магматических комплексов Восточного Забайкалья // Изотопные системы и время геологических процессов. Материалы IV Российской конференции по изотопной геохронологии.– СПб: ИП Каталкина.-2009.–Т.2.–С.206-208.

# ГЕОХИМИЯ, SR-ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА И ГЕОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ МЕТАОСАДОЧНЫХ ПОРОД КУЛИДИНСКОЙ, ОНОНСКОЙ И ЧИНДАНТСКОЙ СВИТ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Семенова Ю.В.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [semenova@igc.irk.ru](mailto:semenova@igc.irk.ru)*

Реконструкция геодинамических особенностей формирования террейнов Восточного Забайкалья требует геохимического изучения не только магматических пород, но и осадочных толщ для определения источников сноса и природы терригенного вещества.

Кулиндинская, ононская и чиндантская свиты Восточного Забайкалья входят в состав аккреционного комплекса центральной части Монголо-Охотского складчато-надвигового пояса (МОП) (Парфенов, Попеко, Томуртоого, 1999). Аккреционные призмы или клинья – это геологические структуры, приуроченные к конвергентным границам литосферных плит и состоящие из вулканогенно-осадочного материала. Принято выделять террейны аккреционного клина типа А (с преобладанием метаосадков) и аккреционного клина типа В (с преобладанием вулканитов) (Парфенов, Ноклеберг, Ханчук, 1998). В строении аккреционных призм принимают участие осадочные породы с преддугового склона и породы океанического происхождения – магматические породы океанической коры, кремни, глубоководные глины.

Отложения кулиндинской свиты (S?-D) представлены зелеными сланцами (метабазитами) и подчиненными кварц-хлорит-серицитовыми сланцами и микрокварцитами. Отложения ононской свиты (S?-D) состоят из стильпномелан-серицитовых, хлорит-серицитовых, серицитовых сланцев, известняков и метапесчаников; прослой метабазитов редки. Чиндантская свита (D<sub>1</sub>) характеризуется переслаиванием кварц-серицитовых сланцев, метапесчаников и редких прослоев метабазитов. Все три свиты зачастую представлены тектонически совмещенными пакетами пластин или блоков, сложенных либо метатерригенными осадочными породами, либо метабазитами с подчиненным количеством метакремнистых пород, что является характерным признаком аккреционных призм или клиньев (Сили, Вейль, Уолтон, 1978).

С помощью петрохимических генетических модулей – гидролизатного ( $Al_2O_3+TiO_2+Fe_2O_3+FeO/SiO_2$ ), алюмокремневого ( $Al_2O_3/SiO_2$ ), титанового ( $TiO_2/Al_2O_3$ ),

была осуществлена классификация метатерригенных и метакремнистых отложений и выявлена природа первичного осадочного протолита метаосадочных пород исследуемых свит. В качестве первичных осадочных пород для кулиндинской свиты наиболее характерны кремнисто-глинистые сланцы, полимиктовые песчаники (граувакки), алевролиты, а для ононской и чиндانتской свит – глинисто-кремнистые сланцы, олигомиктовые песчаники (аркозы) и алевролиты. Низкие значения титанового модуля свидетельствуют о глубоководном осадконакоплении первичного вещества этих пород. Дискриминационные диаграммы Бхатия для терригенных пород из различных геодинамических обстановок указывают на то, что наиболее вероятной геодинамической обстановкой формирования метаосадочных пород кулиндинской, ононской и чиндانتской свит является активная континентальная окраина, т. е. породы этих свит формировались в пределах аккреционного клина, формирующегося перед зоной субдукции.

Степень фракционирования REE в метатерригенных и метакремнистых породах исследуемых свит достаточно велика.  $La/Yb_{(N)}$  отношение в метатерригенных породах варьирует от 3,2 до 12,5; в слюдистых кварцитах от 3,9 до 12,1; в микрокварцитах изменяется в пределах 2,3 – 9,7, т.е. во всех типах пород наблюдаются умеренно или глубоко дифференцированные спектры REE с преобладанием легких лантаноидов. В целом для метатерригенных пород спектры REE схожи с таковым для верхней континентальной коры, что указывает на наличие зрелого источника сноса терригенного материала (Тейлор, Макленнан, 1988). Для всех метатерригенных пород характерна отрицательная Eu-аномалия. Слюдистые кварциты кулиндинской свиты умеренно обогащены REE, причем в них, кроме отрицательной Eu-аномалии, наблюдаются положительные или отрицательные Ce-аномалии. Эти породы представляют собой переходный тип между метатерригенными и метакремнистыми разностями, наследуя в своем составе как терригенный, так и глубоководный органогенный осадочный материал. Поведение Ce объясняется вариациями окислительно-восстановительных условий в осадочном протолите палеобассейна, что определяло разную степень подвижности элемента в трех- или четырехвалентной форме. Яшмоиды и микрокварциты отличаются слабо дифференцированным спектром распределения REE и низким уровнем их накопления в осадке.

Таким образом, в формировании пород кулиндинской, ононской и чиндانتской свит принимали участие два типа осадочного материала – терригенный, присутствующий на континентальном склоне, и биогенный (кремнистый), характерный для пелагиальной зоны океана.

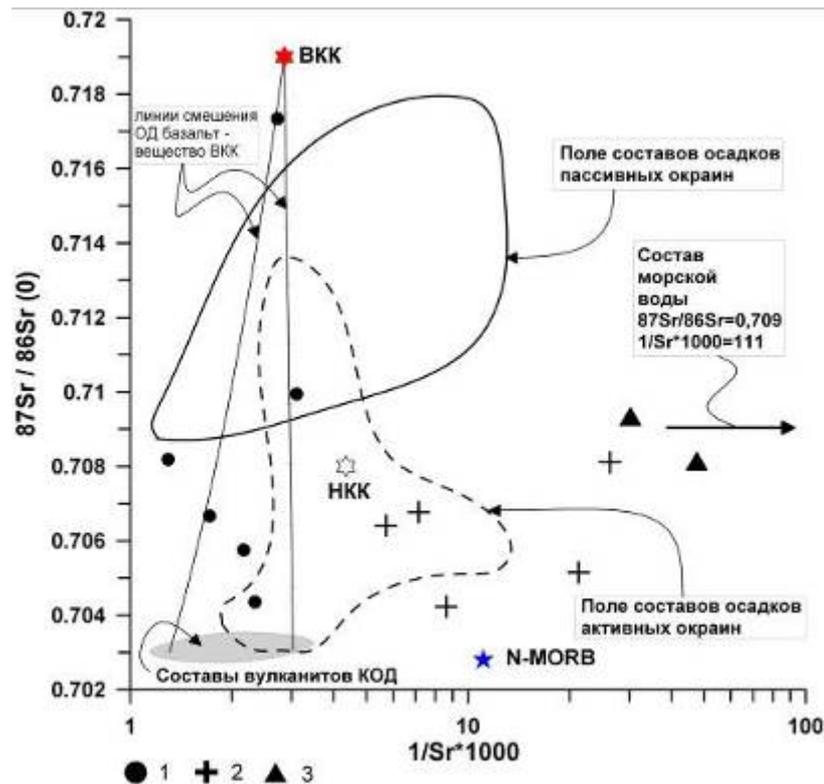


Рис. 1 Диаграмма зависимости величины  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(0)$  от обратного содержания стронция для метаосадочных пород кулиндинской и ононской свит Восточного Забайкалья: 1 – метатерригенные породы кулиндинской свиты в районе Молодовской зоны офиолитов МОП; 2 – метатерригенные породы ононской и кулиндинской свиты в районе Агинской зоны МОП; 3 – микрокварциты (метакремни) кулиндинской свиты в районе Агинской зоны МОП. ВКК – средний состав верхней континентальной коры; НКК – средний состав нижней коры; N-MORB – средний состав базальтов N-MORB; поле составов вулканитов КОД – Курильской островной дуги, дано по (Bailey, Larsen, Frolova, 1987); показаны частные линии смешения вещества вулканитов и верхнекорового компонента.

Не менее важной характеристикой для изучения процессов осадконакопления служит изотопный состав стронция. На диаграмме (рис.1) отражены поля составов вулканитов, осадков пассивных континентальных окраин и активных континентальных окраин. В породах кулиндинской свиты (Молодовская зона офиолитов) присутствуют как вулканогенный материал, поступавший с островной дуги, так и верхнекоровый компонент, характеризующийся высоким  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(0)$  отношением – 0,719. Отложения ононской и кулиндинской свиты (район Агинской зоны МОП) имеют довольно низкие величины  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(0)=0,704-0,708$  и более низкие концентрации самого стронция в осадочном материале. Минимальные концентрации стронция наблюдаются в микрокварцитах (метакремнях) при величине  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(0)$ , близкой к 0,709, которая характерна для морской воды. Подобная тенденция – понижение валовых содержаний стронция при сохранении умеренно радиогенного состава этого элемента, может быть

объяснено возрастающей долей биогенного (диатомового) осадочного материала, достигающего своего максимума в метакремнях.

В целом составы метатерригенных пород кулиндинской и ононской свит тяготеют к области терригенных пород активных континентальных окраин и островных дуг (рис.1), для которых изотопный состав стронция лежит в пределах  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(0)}=0,7041-0,7135$  (McLennan et al., 1990), заметно отличаясь от такового в турбидитах пассивных континентальных окраин -  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(0)}=0,709-0,718$  (McLennan et al., 1990).

Из вышесказанного следует, что предполагаемой геодинамической обстановкой, в которой формировались метаосадочные породы кулиндинской, ононской и чиндантской свит являлась активная континентальная окраина. Осадочные породы континентального склона и пелагические осадки, которыми представлены изученные свиты, были тектонически совмещены в составе аккреционной призмы, существовавшей вдоль активной окраины Монголо-Охотского океана в позднепалеозойское время.

#### *Литература:*

Парфенов Л.М., Попеко Л.И., Томуртогоо О. Проблемы тектоники Монголо-Охотского складчатого пояса // Тихоокеанская Геология.-1999.-Т.18.-№5.-С.24-43.

Парфенов Л.М., Ноклеберг У.Дж. Ханчук А.И. Принципы составления и главные подразделения легенды геодинамической карты Северной и Центральной Азии, юга российского Дальнего Востока, Кореи и Японии // Тихоокеанская геология.-1998.-№3.-С.3-13.

Сили Д.Р., Вейль П.Р., Уолтон Дж.Дж. Модель внутреннего склона глубоководного желоба. Геология континентальных окраин. Т.1 // М.: МИР.-1978.-С.276-290.

Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция // М.: Мир.-1998.-384 с.

Bailey J., Larsen O., Frolova T.I. Strontium isotope variation in Lower Tertiary–Quaternary volcanic rocks from the Kurile island arc // Contrib. Mineral. Petrol.-1987.-95.-p.155-165.

McLennan S.M., Taylor S.R., McCulloch M.T., Maynard J.B. Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic associations // Geochimica et Cosmochimica Acta.-1990.-Vol.54.-p.2015-2050.

# АНАЛИЗ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Сокольникова Ю.В.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [jsokol@igc.irk.ru](mailto:jsokol@igc.irk.ru)*

Согласно закону Вернадского-Кларка каждая частица вещества содержит практически все химические элементы. Многие некогерентные элементы (щелочные металлы, титан, РЗЭ) являются индикаторами процессов генезиса, дифференциации и плавления вещества различного типа горных пород. Некоторые элементы могут влиять на свойства конечных продуктов производства, как например, примеси Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Ti, Cu, Na, K, Li, Co, Cr, Ni и V в природных кварцитах, используемых при производстве материалов для солнечной энергетики и оптического стекловарения (Метод. рекоменд., 1983). При этом некоторые ультрабазиты и кварциты, содержат определяемые элементы на уровне, близком к пределу обнаружения, что задает высокие требования к анализу данных объектов. Одним из высокочувствительных и точных методов исследования вещества, отвечающих данным задачам, является метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Предел обнаружения в данном случае очень зависит от условий пробоподготовительной стадии, то есть от чистоты реагентов, посуды, окружающей среды. Соблюдение необходимых условий позволяет определять содержание микроэлементов в исследуемых породах, и тем самым, дает возможность изучать закономерности их распределения и решать многие геологические вопросы.

## ***Экспериментальная часть:***

В ходе анализа использовалась деионизованная вода (Millipore, Франция); HF и HNO<sub>3</sub> ultra pure и HClO<sub>4</sub> supra pure (Merck, Германия).

***Разложение проб*** проводилось в однокамерных автоклавах комплекса МКП-03 (АНКОН, Россия): ***ультрабазиты*** - 0,05 г + (HF + HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>) → нагрев 8 часов при t = 220 °С; ***кварциты*** - 0,1-0,5 г + HF → нагрев 1-2 часа при t = 160-180 °С. Кислотность растворов составляла 2 % по азотной кислоте.

Определение аналитов выполняли с помощью масс-спектрометра высокого разрешения с двойной фокусировкой Element 2 (Finnigan MAT, Германия). Измерения проводили по изотопам определяемых элементов, испытывающих минимальные наложения от мешающих компонентов, в следующих режимах разрешения масс: низком (LR) (m/Δm = 300), среднем (MR) (m/Δm = 4000) и высоком (HR) (m/Δm = 10000) (m –

точная масса изотопа,  $\Delta m$  – ширина пика в массовых числах). Внутренний стандарт –  $^{103}\text{Rh}$  с концентрацией в растворах 2 мкг/л.

Содержание элементов рассчитывали по градуировочным зависимостям, полученным с помощью одно- или многоэлементных растворов сравнения (CertiPUR<sup>®</sup>, Merck, Германия; Claritas PPT, США и Ultrascientific, США) с концентрациями определяемых элементов от 5 до 5000 нг/л и от 1 до 2000 мкг/л.

Объектами исследования служили ультрабазиты двух генетических типов – реститовые (слабоистощенные и сильноистощенные) и кумулятивные. Слабоистощенные образцы представлены скважиной 639 Кемпирсайского массива и несерпентинизированными гарцбургитами Войкаро-Сыньинского массива (предоставлены Н.В. Вахрушевой) [Вахрушева, 2007]. Сильноистощенные слабосерпентинизированные гарцбургиты были отобраны в Баженовском массиве на Урале и в ряде массивов юга Сибири. Кумулятивный генетический тип представлен Йоко-Довыренским дунит-верлит-габбровым массивом (Кислов, 1998) и никеленосными дунит-перидотитовыми массивами Восточного Саяна (Мехоношин, 2007). Из природных кварцитов анализировались образцы из месторождения Бурал-Сарьдаг (Бурятия) [Воробьев, 2003].

### **Результаты**

В исследуемых образцах были определены содержания щелочных металлов, редкоземельных элементов, а также других микроэлементов (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1. Результаты определения щелочных элементов (г/т) в кварцитах месторождения Бурал-Сарьдаг методом ИСП-МС

<b>Образец</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Li</b>
<i>ПО (3σ)</i>	<i>0,2</i>	<i>0,1</i>	<i>0,005</i>
Кварциты Бурал-Сарьдаг	1-10	2-20	0,1-0,8
Обогащенная крупка Iota-standard (Unimin, США)	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,73 ± 0,03
<b><i>принятое опорное значение (среднее - максимальное)</i></b>	<b><i>0,9 - 1,5</i></b>	<b><i>0,7 - 1,5</i></b>	<b><i>0,7 - 1,5</i></b>
СОП кварца Кв-1 (ИГХ)	20 ± 1	15,8 ± 1,2	8,2 ± 0,4
<b><i>принятое опорное значение</i></b>	<b><i>21,5 ± 1,3</i></b>	<b><i>19,1 ± 1,0</i></b>	<b><i>7,5 ± 0,4</i></b>
Кварцевый концентрат глубокой чистоты	1 - 8	0,6 - 5	0,4 - 5

По химической чистоте исследуемые кварциты можно отнести к кварцевым концентратам глубокой чистоты (Метод. рекоменд., 1983), что позволяет использовать их для получения сверхчистых материалов.

По полученным результатам для реститовых и кумулятивных ультрабазитов были построены зависимости содержания Li-Rb, Li-Cs, Li-Na, Li-K, Rb-Cs, Rb-Na, Rb-K. В качестве примера на рисунке 1 представлены зависимости Na-K, K-Rb, Rb-Cs, Li-Cs.

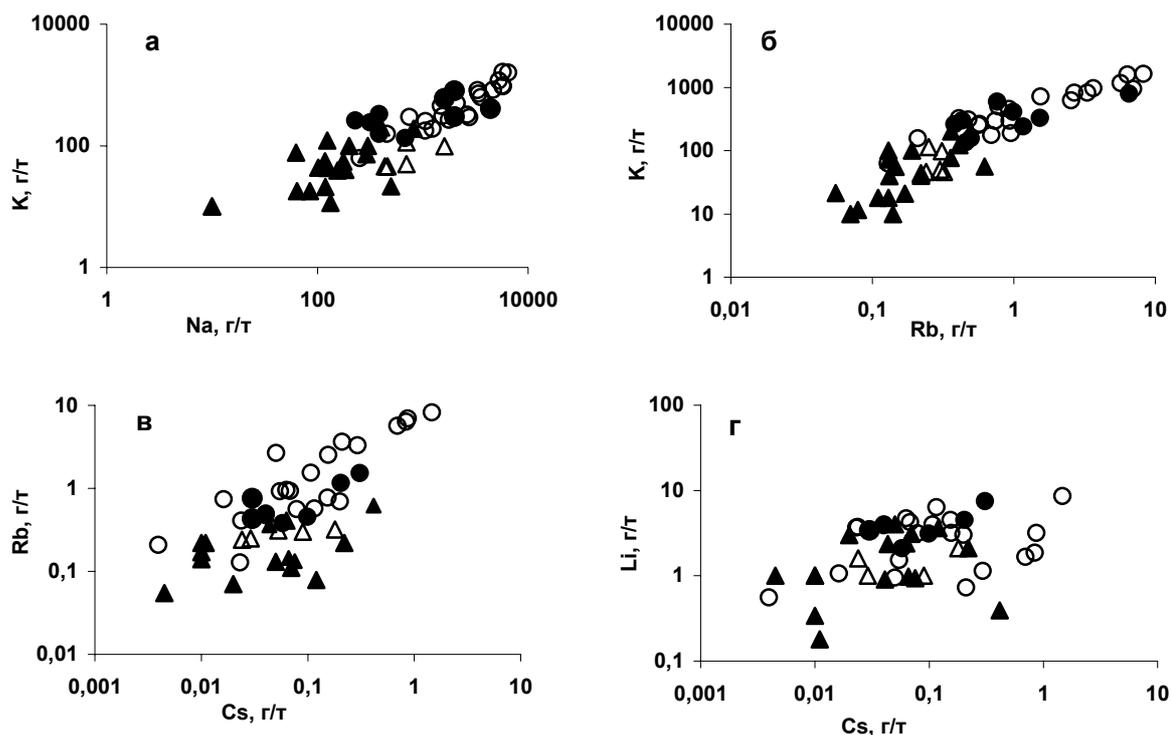


Рис. 1. Зависимость содержания щелочных элементов для реститовых и кумулятивных пород ((а) Na-K, (б) K-Rb, (в) Rb-Cs, (г) Li-Cs)

**Условные обозначения:** ● – кумулятивные и магматические (Давырен); Δ - слабоистощенные; ▲ – сильноистощенные, метаморфизованные, реститовые (Тёпса); ○ – магматические (М. Шига-Огнит-М. Лог).

Практически на всех графиках наблюдается прямая зависимость между содержанием щелочных элементов. Наиболее четко это выражено для зависимостей Na-K, K-Rb, и в меньшей степени – для Rb-Cs. Таким образом, выявляются следующие тенденции: минимальные концентрации наблюдаются в сильноистощенных ультрабазитах, максимальные – в кумулятивных. Поле слабоистощенных частично перекрывается с полем кумулятивных ультрабазитов, образуя связующее звено между этими типами. В распределении же Li и Cs наблюдается полное перекрытие полей всех генетических типов. Особенно это заметно для лития, содержание которого выше других редких щелочных элементов. Повышенные содержания лития могут быть, как в слабоистощенных реститовых породах, так и в кумулятивных, но самые низкие отмечаются в сильноистощенных реститах. На графике Rb-Cs при прямой зависимости этих элементов тренд кумулятивов фактически повторяет тренд реститовых.

Такое поведение щелочных элементов объясняется следующими причинами: в кумулятивных породах клинопироксен может концентрировать натрий, а флогопит – калий, и в некоторой степени вести за собой редкие щелочные элементы. В реститовых ультрабазитах для щелочных элементов нет места в структурах кристаллических решеток

минералов – они занимают дефекты или располагаются в межзерновом пространстве. А любой процесс выплавления вещества ультрабазитов или просачивания расплава через них ведет к удалению этих элементов из породы. Литий как элемент с наименьшим ионным радиусом может входить в решетки магнезиальных силикатов, поэтому не наблюдается его связи ни с цезием, как показано на графике, ни с другими щелочными элементами. Низкое содержание элементов в кварцитах связано с процессами их переработки просачивающимися гидротермальными растворами.

В проблеме поведения редких и щелочных элементов в ультрабазитах еще много неисследованных сторон. В первую очередь необходимо изучить роль серпентинизации и десерпентинизации на повышение или понижение концентрации конкретных щелочных элементов, а также выявить путь миграции рассматриваемых элементов в высокотемпературных и высокобарических процессах, что важно для характеристики месторождений высокочистых кварцитов.

#### *Литература:*

Вахрушева Н.В. Несерпентинизированные гарцбургиты и вебстериты Войкаро-Сыньинского массива: минералогия, геохимия, Sm-Nd возраст //Тез. докл. международной конференции "Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей", Иркутск.- 2007.- С.- 293-296.

Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. Сверхчистые кварциты восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // ДАН. – 2003.- т. 390.- №2.- С. 219-223.

Кислов Е.В. Йоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН.-1998.- 264с.

Методические рекомендации по оценке качества кварцевого сырья для плавки и оптического стекловарения. М.: Всесоюзное промышленное объединение Союзкварцсамоцветы.- 1983.- 69 с.

Мехоношин А.С., Сокольникова Ю.В., Ожогина Т.В., Пахомова Н.Н. К геохимии щелочных элементов в ультрабазитах – аналитический и петрологический аспекты // Тез. докл. международной конференции "Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей", Иркутск.- 2007.- С. 201-205.

Мехоношин А.С. Рудоносные ультрабазиты в структурах Сибирского кратона и его складчатого обрамления // Тез. докл. международной конференции "Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей", Иркутск.- 2007.- С. 403-406.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МАССИВОВ СЕВ. ПРИБАЙКАЛЬЯ

Сотникова И.А.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [vlad@igc.irk.ru](mailto:vlad@igc.irk.ru)*

Северо-Байкальская щелочная провинция включает в себя 7 массивов, протягивается от озера Байкал до западной части Алданского щита. Она известна крупным ультракалиевым Сыннырским массивом, ультраредкометальным агпайтовым Бурпалинским массивом и Акитским щелочным массивом с гидротермальной и карбонатитовой редкометальной минерализацией. На Бурпалинском массиве разведаны редкометальные месторождения Zr, Nb, TR, сконцентрированные в сиенит-пегматитах приконтактной северо-западной и центральной части массива (Жидков, 1965). Концентрации редких элементов в пегматитах достигают следующих максимальных значений: Zr-4%; TR-2,5%; Y-0,5%; Nb-0,4% и представляют промышленный интерес. Для Акитского массива важной особенностью является ассоциация с ним Th-Y-TR оруденения (Главнейшие провинции...,1974). Оно отличается высокими концентрациями Y и элементов иттриевой группы, что характерно для редкометальных щелочных гранитов. Разработаны новые схемы магматизма обоих массивов, которые подтверждены геологическими и петрохимическими данными (Сотникова, 2008). Кристаллизация пород Бурпалинского и Акитского массивов идет следующим образом: шонкиниты (меланосиениты) → нефелиновые сиениты → щелочные сиениты → кварцевые сиениты → щелочные граниты и далее щелочные пегматиты → апатит-флюоритовые породы → карбонатиты (с Li+F).

Редкоземельные элементы в пегматитах Бурпалинского массива и карбонатитах Акитского массива являются рудным компонентом, и поэтому очень важно изучить поведение редкоземельных элементов в процессе дифференциации редкометальной щелочной магмы, как в общих спектрах TR, так и в относительных концентрациях в различных породах. На основе изучения корреляционных зависимостей редких элементов показана общность и различие массивов. Среднее содержание РЗЭ в щелочных силикатных породах главных интрузивных фаз и дайковых щелочных породах Бурпалинского массива в два раза выше (500-4000 ppm) по сравнению с кларком в сиенитах (рис. 1). Многочисленные пегматиты массива с разнообразным составом

разделены на 6 групп, в зависимости от конфигурации спектров редких земель (рис. 1.2-7). Для них характерна большая дисперсия суммы редкоземельных элементов, которая

варьирует от 500 до 36000 ppm, что можно объяснить высокой щелочностью пегматитов. На контакте пегматитов с песчанисто-сланцевой толщей образуются фениты шириной до 5 м. Их спектры редкоземельных элементов и содержания суммы TR аналогичны пегматитам. К наиболее поздним образованиям массива относится апатит-флюоритовая дайка, длиной 1 км. Спектр РЗЭ в ней характеризуется плавным наклоном линии спектра с положительной Gd аномалией. Также обнаружены две жилы карбонатитов, спектры РЗЭ которых близки к спектру апатит-флюоритовых пород (рис. 1.8). В целом спектры РЗЭ в изученных ранних породах массива и пегматитах характеризуются большой общностью, что свидетельствует об их генетическом родстве.

Среднее содержание РЗЭ в щелочных силикатных породах Аkitского массива (рис. 2) в 2 раза ниже по сравнению с сиенитами Бурпалинского массива. Наивысшее содержание суммы TR наблюдается в щелочных сиенитах - 300 ppm, а в нефелиновых и кварцевых сиенитах приближается к 160 ppm. В самых поздних гранитных породах

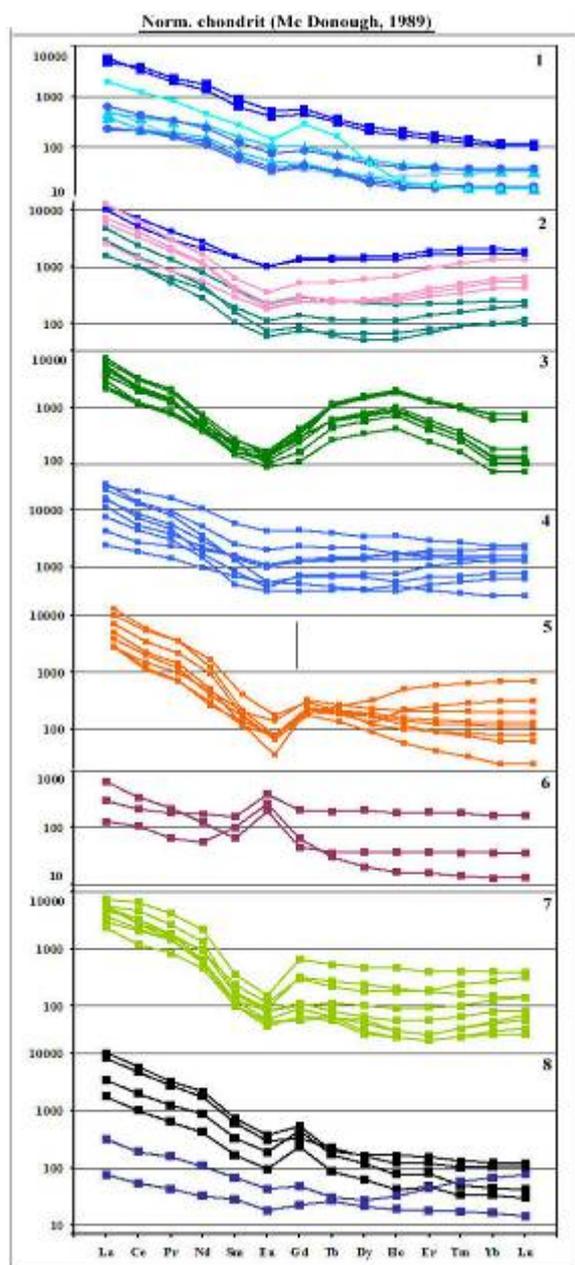


Рис. 1. Распределение РЗЭ в породах Бурпалинского массива: 1 - сиениты главной фазы, мариуполиты, меланокр. сиениты, 2 - пегматиты с цирконосиликатами, 3 - пегматиты с астрофиллитом, 4 - пегматиты с ильменитом и цирконосиликатами, 5 - пегматиты с лопаритом, ловенитом, 6 - лейко-альбитовые пегматиты, 7- пегматиты с лопаритом, ильменитом, 8 - апатит-флюоритовые породы, карбонатиты.

наблюдается значительная дисперсия суммы TR: в биотитовых гранитах- 65 ppm, а в щелочных гранитах резко выше- 350 ppm.

В тайниолитовых карбонатитах массива концентрации TR возрастают от 300 до 500 ppm. Конфигурация спектров TR в карбонатитах (рис. 2.2) доказывает их генетическую связь со щелочными гранитами массива.

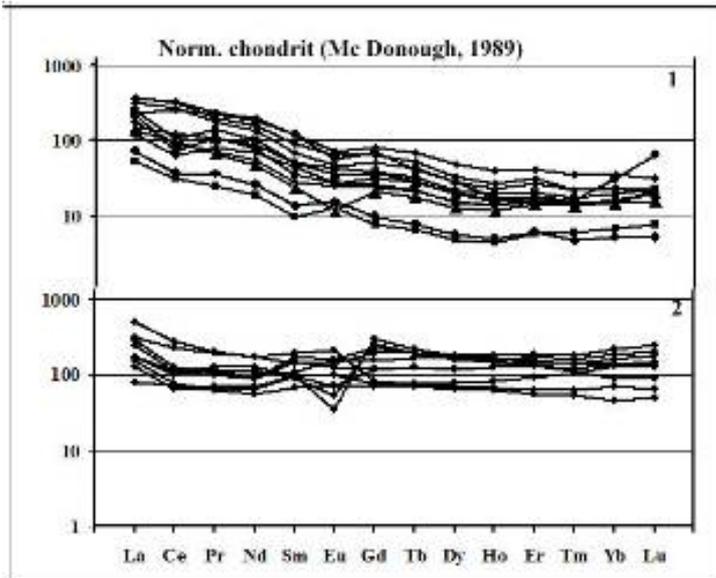


Рис. 2. Распределение РЗЭ в породах Аkitского массива: 1- сиениты, граниты, 2- карбонатиты.

Распределение редких элементов на спайдер-диаграммах также подтверждают генетическую связь всех пород Бурпалинского (рис. 3) и Аkitского массивов (рис.4).

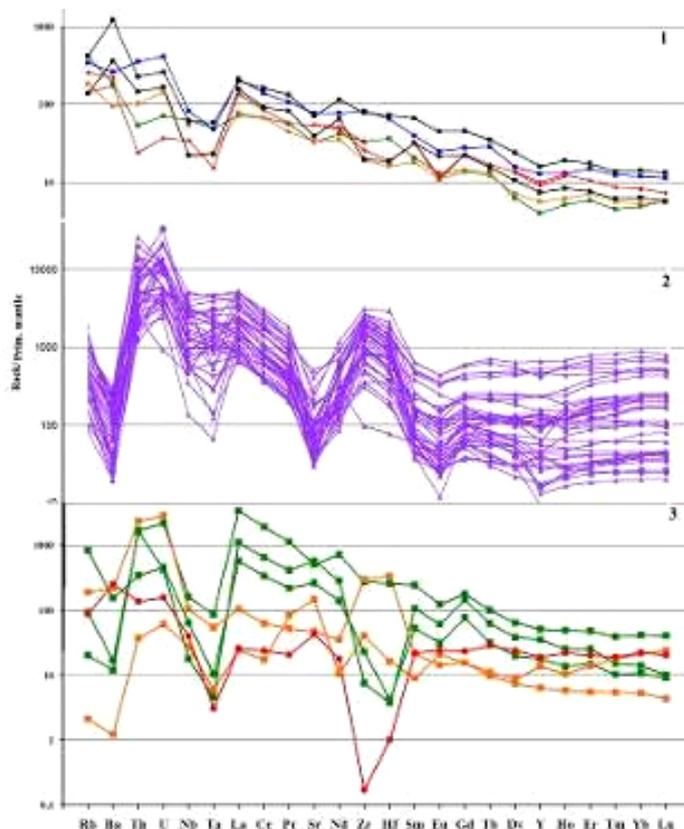


Рис. 3. Спайдер-диаграмма пород Бурпалинского массива: 1 - сиениты главной фазы, граниты-аляскиты, 2 - пегматиты, 3 - апатит-флюоритовые породы, карбонатиты.

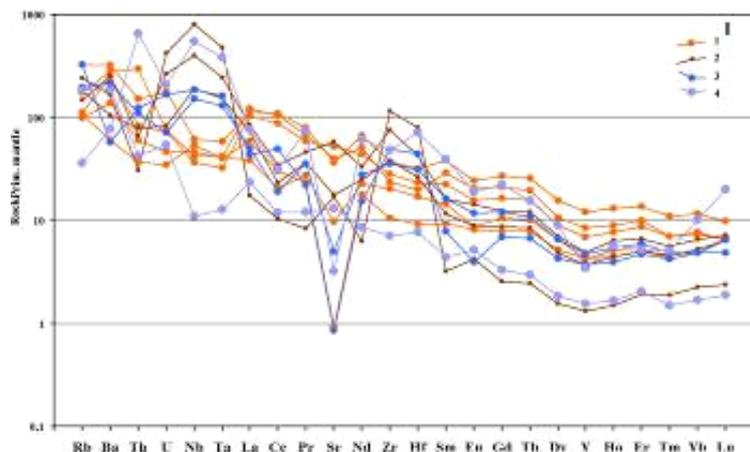


Рис. 4. Спайдер-диаграмма пород Акитского массива: 1- щелочные сиениты, 2- нефелиновые сиениты, 3- кварцевые сиениты, 4- щелочные граниты.

Все разнообразие пород массивов определяется интенсивной магматической дифференциацией исходных глубинных щелочных магм. Данные по геохимии изотопов Sr-Nd подтверждают их единый мантийный источник обогащенной мантии EM-2. В результате изучения включений в минералах апатит-флюоритовых пород (которые раньше считались низкотемпературными гидротермальными образованиями) доказан их высокотемпературный генезис ( $T^\circ$  образования флюорита-  $560^\circ$ , а апатита около  $900^\circ\text{C}$ ). Кристаллизация карбонатных жил Акитского массива после щелочных гранитов объясняет наличие в них необычно высоких концентраций Li и Y, которые реализованы в литиевой слюде - тайниолите и в ксенотиме.

В связи с большим разнообразием редкометалльных минералов (более 50) в пегматитах Бурпалинского массива, содержащих РЗЭ, мы не ставили целью изучить поведение редкоземельных элементов в каждом конкретном минерале, а старались найти общность и разнообразие поведения РЗЭ в самих пегматитах и породах массива. В связи с разным объемом щелочной магмы в Бурпалинском и Акитском массивах, интенсивность процессов дифференциации в них проявлена по-разному, с чем связано и изменения поведения РЗЭ в породах и их конечных рудах.

#### *Литература:*

1. Главнейшие провинции и формации щелочных пород. (под ред. Л.С. Бородина) // Москва: Наука.- 1974.- с. 375.
3. Жидков А.Я. Щелочные интрузии Сынныр и Бурпала Северного Прибайкалья. // автореф. дис... канд. геол. наук. – Ленинград.- 1965.-21с.
4. Сотникова И.А., Владыкин Н.В. Петрогеохимические и минералогические особенности редкометалльных щелочных массивов Сев. Прибайкалья. // Санкт-Петербург. 2008г.- С. 151-154.

# ИСТОЧНИКИ ВЕЩЕСТВА ПОСТАККРЕЦИОННЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ И СВЯЗАННЫХ С НИМИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД ПО РВ ИЗОТОПНЫМ ДАННЫМ

Татарников С.А., Сасим С.А.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского 1а, Иркутск, 664033, [stat@igc.irk.ru](mailto:stat@igc.irk.ru)*

Формирование многочисленных полиметаллических Pb-Zn месторождений Восточного Забайкалья связано с эпизодами внутриплитной магматической активности, которая интенсивно проявилась в регионе в юрско-меловое время. Для выяснения природы источников рудного вещества этих месторождений был исследован изотопный состав Pb сульфидных минералов нескольких типичных и хорошо изученных месторождений этого типа. Исследование изотопного состава Pb было проведено также в породах некоторых представительных магматических образований региона, которые могут быть генетически связаны с полиметаллическим оруденением.

В Кличкинском рудном районе исследовался изотопный состав рудных свинцов Мыльниковско-Хоркиринского и Почекуевского месторождений, а также изотопный состав свинца гранитов Кир-Кириинского массива кукульбейского комплекса. Оба месторождения располагаются в пределах проекции на современную дневную поверхность контура Кир-Кириинского массива редкометалльных морионовых гранитов кукульбейского комплекса. Первое месторождение приурочено к линзе доломитов и известняков нортуйской свиты рифейского возраста, сохранившихся как провес кровли среди палеозойских гранитоидов (Санин и др., 1978). Второе - приурочено к зонам тектонических нарушений и к плоскостям наслоения известняков и кристаллических сланцев быркинской свиты (Архангельская и др., 1963). Акатуевское месторождение расположено на северном плече Александрово-Заводской рифтогенной впадины в непосредственной близости от Акатуевского массива монзонитов одноименного интрузивного комплекса. Все рудные тела локализованы в рифейских карбонатных толщах нортуйской свиты

Результаты исследования изотопного состава свинца в галенитах, сфалеритах и пиритах всех трех месторождений, а также интрузивных образованиях кукульбейского (J<sub>3</sub>-K<sub>1</sub>), акатуевского (J<sub>2</sub>-J<sub>3</sub>) комплексов и рифтогенных трахибазальтах (K<sub>1</sub>) представлены на рис. 1. Все изотопные составы рудного Pb исследованных месторождений являются

аномальными и могут быть интерпретированы как линии смешения свинца двух различных геохимических резервуаров – «корового» и «мантийного». При этом для линий смешения, определяющих эволюцию рудных свинцов Мыльниковско-Хоркиринского и Почекуевского месторождений (тренды I и II на врезке), в качестве корового источника свинца следует считать вещество верхней континентальной коры с величиной  $\mu = 10,55$  и более.

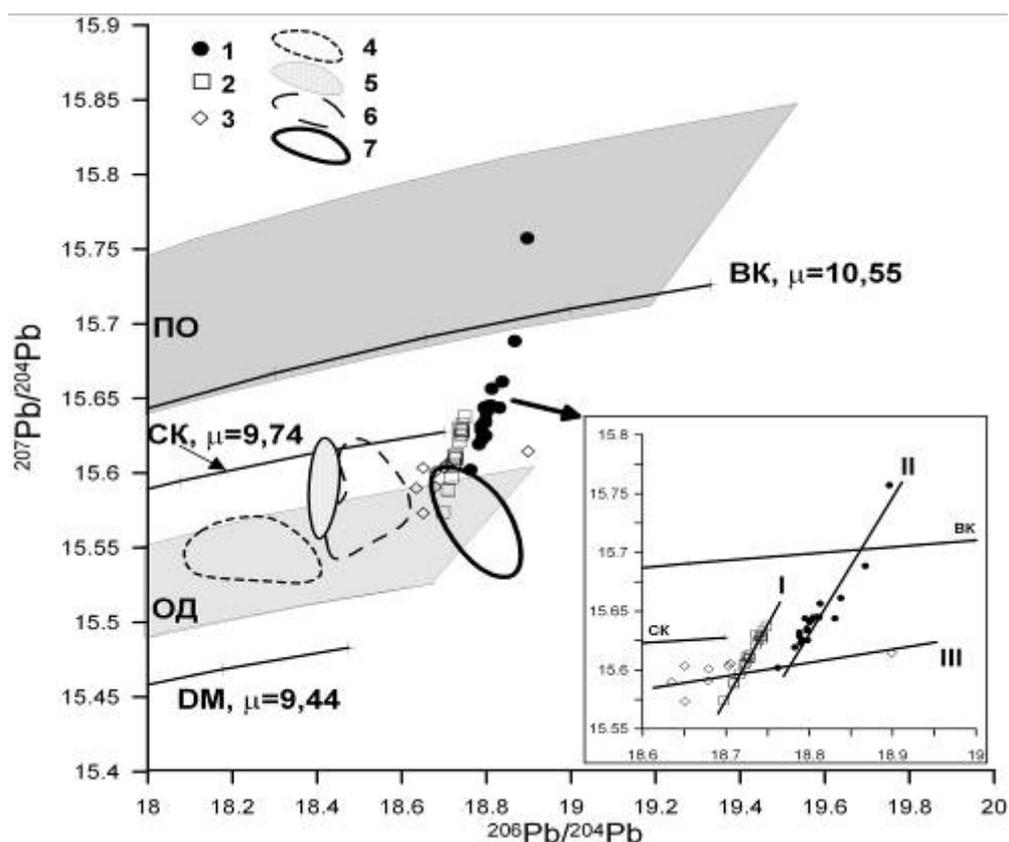


Рис. 1. Условные обозначения. Точки изотопных составов рудных свинцов месторождений: 1 – Мыльниковско-Хоркиринского; 2 - Почекуевского; 3 - Акатуевского. Поля изотопного состава свинца магматических пород и породообразующих минералов: 4 – трахибазальтов позднеюрско-раннемеловых рифтогенных впадин Восточного Забайкалья; 5 – калиевых полевых шпатов гранитов Орловского массива кукульбейского комплекса; 6 – монцониитоидов Акатуевского массива одноименного комплекса Восточного Забайкалья. 7 – гранитов Кир-Кириинского массива кукульбейского комплекса Восточного Забайкалья. На врезке показаны линии смешения рудных свинцов Почекуевского (I), Мыльниковско-Хоркиринского (II) и Акатуевского (III) месторождений. Области эволюции изотопного состава Pb в породах пассивных континентальных (ПО) окраин и островных дуг (ОД) рассчитаны по (William et al. 1985; Miller et al. 1994); линия эволюции изотопного состава Pb для истощенной мантии (DM), дана по (Zartman et al., 1988); СК и ВК – линии изотопной эволюции свинца в средней и верхней континентальной коре по модели Стейси-Краммерса.

Этому условию удовлетворяют терригенные осадки пассивных континентальных окраин (рис. 1), а метатерригенные породы быркинской свиты Аргунского супертеррейна, слагающие значительную часть вмещающей рамы месторождений Кличкинского рудного района, могут быть отнесены именно к этому типу осадков. Линия смешения рудных свинцов Акатуевского месторождения (тренд III на врезке) указывает на иную природу источника корового свинца. Таковым могут являться неопротерозойские карбонатные породы нортуйской свиты, в которых в значительной мере локализовано оруденение. Природа «мантийного» источника вещества уверенно может быть установлена для рудных свинцов Акатуевского месторождения, поскольку тренд их эволюции в своей менее радиогенной части примыкает к полю составов пород габбро-монзонит - монзонитовой серии пород Акатуевского массива. Для Мыльниковско-Хоркиринского и Почекуевского месторождений эндогенным источником свинца могут служить граниты Кир-Кириинского массива.

*Исследования поддерживаются: 08-05-00660, РФФИ-09-05-00772, НШ-3047.2008.5; Интеграционные проекты Президиума СО РАН №37 и 13.*

#### *Литература:*

Архангельская В.В. Свинцово-цинковые месторождения Кличкинского рудного района // Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья. Издательство академии наук СССР.-1963.-С.94-141.

Санин Б.П., Зорина Л.Д. Геология и геохимия Кличкинского рудного узла и прогноз оруденения // Наука. Новосибирск.-1978.-С.177.

Miller D.M., Goldstein S.L., Langmuir Ch. H. Cerium/lead isotope ratios in arc magmas and the enrichment of lead in the continents // Nature.-1994.-V.368.-P.514-520.

William M., Dupre B., Vidal P. Isotope and trace element geochemistry of sediments from the Barbados Ridge-Demerara Plain region, Atlantic Ocean // Geochimica et Cosmochimica Acta.-1985.-V.49.-P.1875-1886.

Zartman R.E., Haines S.M. The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs – a case for bi-directional transport // Geochim. Cosmochim. Acta.-1988.-V.52.-P.1327-1339.

# ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО СОЗРЕВАНИЯ СОВРЕМЕННОГО ОСАДКА

Чешкова Т.В., Бурдельная Н.С.\*

*Институт химии нефти СО РАН,  
пр. Академический, 3, Томск, 634021, [azot@ipc.tsc.ru](mailto:azot@ipc.tsc.ru)  
\*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

Источником нефтяных азотистых соединений (АС) могут быть органические вещества современных осадков, среди которых главная роль в процессе нефтеобразования принадлежит липидам (Вассоевич, 1969).

В работах (Golushkova, 2005, Чешкова, 2007) показано, что в составе АС осадочных липидов присутствуют алифатические амины, содержащие в структуре молекул только вторичные и/или третичные аминогруппы, алифатические амиды, а также тетрапиррольные пигменты. Структуры таких АС в нефтях не обнаружены (Камьянов, 1983). Следовательно, азоторганические соединения современных осадков претерпевают значительные изменения в процессе формирования нефтяных систем. Среди природных факторов, контролирующих состав гетероатомных компонентов нефтей, основную роль играет температура (Тиссо, 1981).

Данная работа посвящена исследованию тех изменений, которые происходят в составе АС осадочного органического вещества в условиях, моделирующих процесс его термического преобразования. Проведение лабораторного эксперимента осуществляли путем термолиза осадка с последующим анализом образующихся продуктов. Такой подход рассматривается в последнее время как важнейший метод моделирования естественных природных процессов (Гордадзе, 2002, Глебовская, 1984).

Объектом исследования послужил осадок минерализованного озера Тухлое (Новосибирская область), характеристика которого приведена в работе (Чешкова, 2007). Процесс термолиза осуществляли в реакторе марки 18Х 20Н 10Т в течение 3 ч в интервале температур 150-250 °С, в присутствии воды, солевой состав которой соответствует составу озерных вод. Выбранный температурный режим укладывается в диапазон температур, характерный для образования большинства нефтей (Тиссо, 1981). После проведения термического воздействия из осадка выделяли липиды (Golushkova, 2005), для характеристики которых использовали элементный и функциональный анализы (Golushkova, 2005), методы ИК-, УФ-, ЯМР – (<sup>1</sup>Н, <sup>13</sup>С) спектроскопии и хромато-масс-спектрометрию (ХМС) [Чешкова, 2007].

Результаты, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что воздействие на осадок температуры приводит к дополнительному образованию липидов. При этом увеличение выхода липидных соединений начинается только при температуре 200 °С и достигает максимума при 250 °С. Однако уже при 150 °С в составе липидов изменяется соотношение между относительным содержанием полярных и неполярных компонентов. Так доля полярной фракции в нативных липидах составляет 60 % отн. В липидах осадка, преобразованного при 150 °С, она возрастает до 85 %. При дальнейшем увеличении температуры эксперимента относительное содержание полярных соединений практически не меняется (84 - 85 % отн.).

Таблица 1. Характеристика гетероорганических соединений нативных и термолизированных липидов.

Продукт, (температура термолиза)	Выход, % мас.	Выход полярных соединений из липидов, % мас. / % отн.	Содержание в полярных липидных компонентах, % мас.					
			С	Н	О(р)	S <sub>общ.</sub>	N <sub>общ.</sub>	N <sub>осн.</sub>
Нативные липиды	0,29	0,17 / 60	63,7	11,3	20,8	3,6	0,6	0,28
Преобразованные липиды, (150 °С)	0,24	0,20 / 85	69,0	10,2	18,9	1,2	0,8	0,47
Преобразованные липиды, (200 °С)	0,55	0,46 / 84	69,6	9,7	17,5	1,9	1,3	0,74
Преобразованные липиды, (250 °С)	1,81	1,53 / 85	69,6	9,7	16,0	2,0	2,7	1,76
S <sub>общ.</sub> – общая сера, N <sub>общ.</sub> , N <sub>осн.</sub> – общий, основной азот соответственно, О ( по разности)								

С ростом температуры термолиза в липидах увеличивается общее содержание полярных АС (таблица), которое сопровождается изменением их качественного состава. Набор характеристических полос поглощения в ИК-спектрах полярных фракций липидов (1590, 1500 и 1320 см<sup>-1</sup>) и сигналов протонов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н (3,80; 3,90; 3,95 м.д.) свидетельствует о присутствии соединений, структурным фрагментами которых являются пиридиновое кольцо и аминогруппа, связанная с ароматическим циклом. О протекании процессов ароматизации свидетельствует и тот факт, что уже при 150 °С в системе полярных компонентов заметно возрастает концентрация С и снижается концентрация Н (таблица). В спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н полярных фракций появляются сигналы в области 2,00–2,18 м.д и при 7,50–7,70 м.д, которые отвечают, соответственно, поглощению атомов водорода в нафтеновых и ароматических структурах. На образование последних указывают также сигналы ароматических атомов углерода (130–135 м.д.) в спектрах ЯМР <sup>13</sup>С этих фракций и полосы поглощения связей С=С (1600 см<sup>-1</sup>) и С-Н (3070, 770–735 см<sup>-1</sup>) ароматического кольца в ИК-спектрах полярных фракций продуктов термолиза.

По данным ХМС изменения в составе азоторганических компонентов, прежде всего, связаны с исчезновением в липидах алифатических аминов. Идентифицированные в нативных липидах алифатические амиды C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> определяются и в продуктах преобразования при 150 и 200 °С. В продуктах термоллиза осадка при 250 °С установлен только амид C<sub>16</sub>.

В составе АС преобразованных липидов установлены также циклические соединения, структурными фрагментами которых являются бензольный, пиридиновый, лактамный, индольный циклы, а также группы >NH, -ОН, >C=O.

Среди таких соединений могут присутствовать (рис. 1): 4-амино-2-этил-3-бутилхинолин (I), 4-амино-2-этил-6-гидроксиэтил-3-бутилхинолин (II), 4-амино-2-этил-6-гидроксиэтил-3-гептилхинолина (III), а также N-(3-метоксипропил)-3,4,5-триметоксибензиламин (IV), 3-гидрокси-N-(2-оксопиперидин-3-ил)бутиламид (V), 3-изобутилгексагидропирроло[1,2-а]пиразин-1,4-дион (VI), 3,6-дибензил-5-гидрокси-1,6-дигидропиразин-2(3H)-он (VII), 1H-индол-3-карбоксиальдегид (VIII) и 3-бензилгексагидропирроло[1,2-а]пиразин-1,4-дион (IX). Кроме того, в продуктах термоллиза присутствуют соединения, содержащие в структуре только атом азота. Их представителями являются N-фенил-2-нафтиламин (X) и 9H-пиридо[3,4-в]-1-метилиндол (XI).

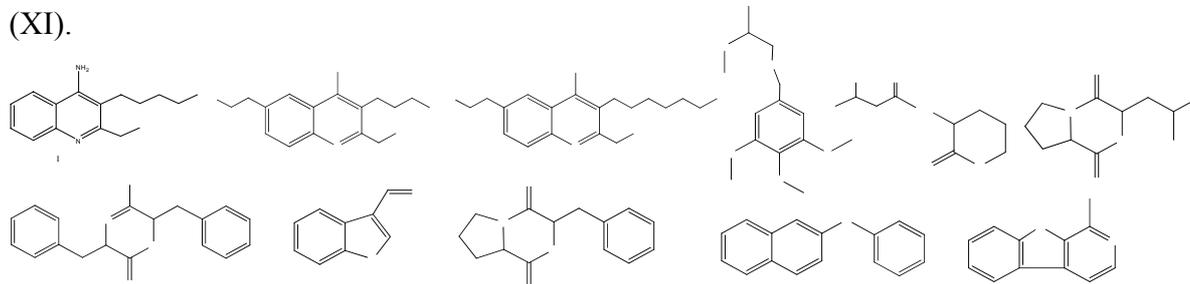


Рис.1. Азотистые соединения, идентифицированные в липидах после термоллиза осадка

Соединения I – III, VIII, IX фиксируются в продуктах термоллиза при 150 °С, структуры IV – VII – в продуктах термоллиза при 200 °С. Структура XI появляется только в продуктах термоллиза при 250 °С.

Тетрапиррольные пигменты определены только в продуктах термоллиза свободных липидов при температуре 150 °С.

Все вновь образующиеся компоненты имеют структуру, близкую к соединениям, установленным в нефтях, и могут выступать в качестве предшественников нефтяных компонентов.

*Литература:*

Вассоевич Н.Б., Ю.И. Корчагина, Н.В. Лопатин. Главная фаза нефтеобразования // Вестник МГУ, Серия геол.–1969.–№4.–С.3–27.

Глебовская Е.А. Моделирование процессов катагенеза ОВ и нефтегазообразование // Л.–Недра.–1984.–139с.

Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисходительной геохимии // М.–ИГиРГИ.–2002.–336с.

Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей // Новосибирск.–Наука.–1983.–238с.

Кейс М. Техника липидологии // М.–Мир.–1985.–С.320.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти // М.–Мир.–1981.–501с.

Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А. Гетероорганические соединения липидов современных осадков (на примере оз.Тухлое, Западная Сибирь) // Томск, VI Междунар. конфер «Химия нефти и газа» Матер.докл.–2006.–С.128–129.

Golushkova E.B. Sagachenko T.A. Heteroorganic compounds of lipids in recent sediments of the Utichie-3 lake // Progress in oilfield chemistry.–2005.–V.6.–P.292–296.

Lewan M.D. Experiments on the role of water in petroleum formation // Geochim Cosmochim. Acta.–1997.–V.61.–№ 17.–P.3691–3723.

## РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЩЕЛОЧНЫЕ СИЕНИТЫ ШИБАНОВСКОГО ПОЛИХРОННОГО МАССИВА, ПРИМОРСКИЙ КРАЙ, РОССИЯ

Шабанова Ю.А., Карась О.А., Федосеев Д.Г.

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,  
пр-кт 100-летия, 159, Владивосток, 690022, [yshabanova-15@yandex.ru](mailto:yshabanova-15@yandex.ru)*

Шибановский полихронный гранитоидный массив площадью 400 км<sup>2</sup> расположен в Матвеевско-Нахимовском террейне Сихотэ-Алинской аккреционной системы (Ханчук, 1995) и включает три интрузивные фазы (рис. 1), а также выявленный нами ареал щелочных сиенитов и метасоматитов. Последние содержат редкоземельные минералы, в т.ч. циркон, дэлиит, монацит, ксенотим, чералит, брабантит, Nb-ильменит, химический состав которых для данного массива впервые определен на Дальнем-Востоке. По аналогии с известными комплексами щелочных и нефелиновых сиенитов Сихотэ-Алиня и Кореи, несущих ниобий-цирконий-редкоземельное оруденение, выявленные щелочные сиениты в Шибановском гранитоидном массиве отнесены к перспективным на этот генетический тип месторождений, включающий также касситерит-вольфрамитовые пегматиты с морионом и такую же россыпь Верхне-Шибановского месторождения.

Массив на площади работ сложен несколькими разновидностями гранитов. Выделяются средне- и крупнозернистые (до пегматоидных) биотитовые и роговообманково-биотитовые граниты, крупно-среднезернистые порфиоровидные граниты и мелкозернистые биотитовые граниты с массивной текстурой.

К первой фазе ( $\gamma Pz2$ ) внедрения относятся роговообманково-биотитовые и биотитовые граниты.

Вторая фаза ( $\gamma P2$ ) представлена мелкозернистыми, средне- и крупнозернистыми биотитовыми, реже биотит-роговообманковыми гранитами; иногда встречаются лейкократовые или меланократовые разности. Макроскопически они представляют собой породы желтовато-серого, часто бежевого цвета с массивной, иногда гнейсовидной текстурой.

Дайковые и жильные образования представлены диабазами, диабазовыми порфиритами, кварцевыми порфирами. Они образуют небольшие тела, вытянутые в северо-восточном, реже северо-западном направлении, развитые как в пермских, так и в среднепалеозойских гранитах.

Третья фаза ( $\gamma K_2$ ) представлена телами гранитов, которые прорывают среднепалеозойские и пермские образования, имея с ними контакты, падающие в сторону вмещающих пород.

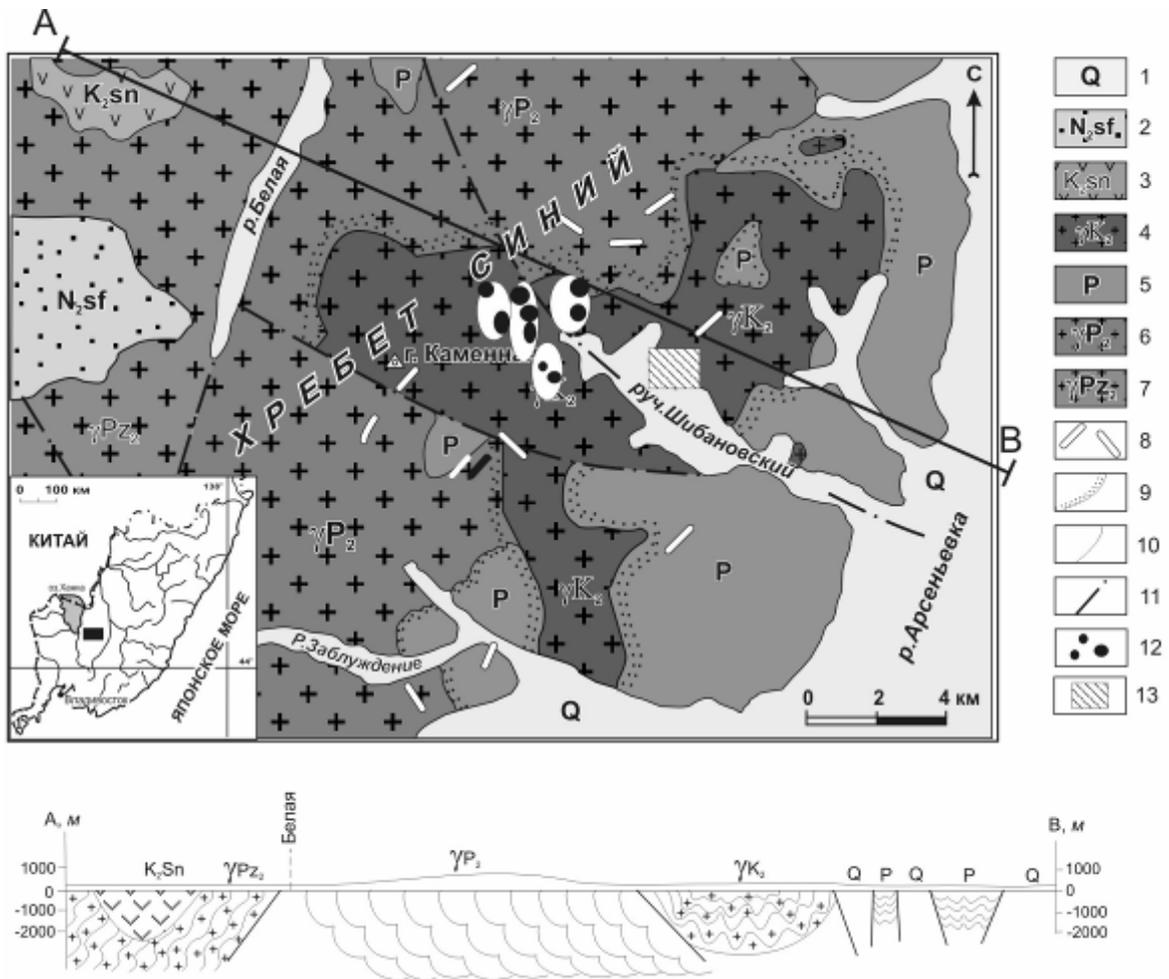


Рис. 1 Геологическая карта Шибановского массива (L-53-XXXII)

- 1-четвертичные и современные аллювиальные отложения, в т.ч. россыпи руч.Шибановского;
- 2 - галечники и суглинки суйфунской свиты, неоген; 3 – андезитовые порфириты и дациты, сенон;
- 4 - гранодиориты, плагиограниты, граниты, поздний мел; 5 - пермские свиты песчано-глинистых пород, конгломератов, известняков, кислых и основных эффузивов и их туфов, без расчленения; 6 - пермские средне - и крупнозернистые биотитовые граниты; 7 - среднепалеозойские лейкократовые граниты; 8 - жилы аплитов, пегматитов, кварца, а также дайки кислых и основных пород разного возраста, на карте показаны только крупные тела разного возраста; 9 - контактовые роговики и зоны метасоматоза; 10 - геологические границы нормальных стратиграфических и интрузивных контактов;
- 11 - линии разломов и тектонических контактов; 12 – ареалы щелочных сиенитов; 13 – район работ

Граниты второй и третьей фаз по химическому составу относятся к пересыщенным глинозёмом, богатым щелочами.

Эндоконтактные зоны гранитов Шибановского массива представлены мелкозернистыми биотитовыми гранитами на западе, северо-западе и северо-востоке

массива и риолитами вдоль его южной границы. Мелкозернистые биотитовые граниты эндоконтактовой фации по составу и строению аналогичны гранитам третьей фазы внедрения массива. Гранитоиды массива вмещают также многочисленные тела пегматитов с кристаллами дымчатого кварца, вольфрамитом, касситеритом, бериллом, топазом и др. Здесь же разведана и разрабатывается касситерит-вольфрамитовая россыпь, из которой также добываются кристаллы дымчатого кварца и морионы (Шабанова и др., 2006).

Нами в 2007-2008 годах в пределах массива выявлены ареалы щелочных сиенитов, представленные глыбовым элювием на площадях поперечником в сотни метров и коренными обнажениями, по площади распространения занимающие первые сотни метров кв.м.. Щелочные сиениты – это крупно- и среднезернистые массивные породы, сложенные альбитом, ортоклаз-пертитом, эгирином, щелочными амфиболами ряда арфведсонита-эккерманита, гастингситом и акцессорными: апатитом, цирконом, монацитом, ксенотимом, дэлиитом, чералитом, брабантитом, Nb-ильменитом (Табл. 1). Чералит и брабантит относятся к фосфатам группы монацита (Минералы, 1992; Записки ВМО, 1982; Am. Mineralogist, 1981, 1954, 1953; Miyashiro, 1956).

Таблица 1. Химические составы минералов щелочных сиенитов Шибановского массива, в масс. %.

оксиды минералы	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO общ	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TbO <sub>2</sub>	Сумма
Ортоклаз	64.43	-	18.97	-	-	-	0.43	16.39	-	-	-	-	-	-	-	-	100.22
Альбит	69.67	-	19.74	-	-	-	11.86	0.24	-	-	-	-	-	-	-	-	101.51
Эгирин	53.45	3.15	0.45	24,9	2.02	1.06	13.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	98.05
Эккерманит	56.78	0.34	-	11.02	14.75	0.35	9.5	1.93	-	-	-	-	-	-	-	-	94.67
Циркон	31.53	-	-	0,7	-	-	-	-	65.54	-	-	1.02	-	-	-	-	98.79
Дэлиит	66.14	0.63	-	-	-	-	-	4.64	-	19,1	-	-	-	-	-	-	90.51
Ксенотим	2.45	-	-	-	-	-	-	-	32.85	-	41.52	-	-	-	0.75	-	77.57
Монацит	1.02	-	-	-	-	-	-	-	27.85	-	-	10.91	30.52	15.74	1.93	-	87.97
Чералит	11.43	-	0.86	4.44	1.23	5.28	1.28	1.42	19.86	-	-	2.20	-	3.10	-	26.84	77.94
Чералит	3.41	-	-	2.42	-	6.53	-	-	22.81	-	3.28	3.63	1.42	2.97	-	38.69	85.16
Брабантит	1.74	-	-	1.47	-	6.36	-	-	26.50	-	10.21	3.84	2.11	4.90	1.31	17.04	75.48
Ильменит	-	56.68	-	21,07	-	0.23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	77.98

По результатам спектрального анализа, средние содержания элементов в гранитоидах (ppm): Be – 7,28; Zr – 215; Nb – 42; La – 24,57; Yb – 7,01; Y – 43; Sc – 3,14; в щелочных сиенитах: Be – 6,82; Zr – 273; Nb – 34,8; La – 36,6; Yb – 6,78; Y – 53,6; Sc – 17,2. Рентгенофлуоресцентным анализом пределы содержаний редких элементов установлены (г/т): Y=(20-80), Zr=(25-250), Nb=(20-60), Rb=(100-400), Sr=(20-150).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №08-05-12029; а также проектов ДВО РАН № 09-3-В-08-450, № 09-3-Д-08-489, № 09-3-Д-08-490.

*Литература:*

- Записки ВМО.-1982.-Вып. 6.-Ч.111.-Л.:Наука
- Минералы // Справочник.-Т IV.-Вып.2.-Москва: Наука.-1992.-663с.
- Ханчук А.И., Раткин В.В., Рязанцева М.Ю., Голозубов В.В., Гонохова Н.Г. Геология и полезные ископаемые Приморского края: Очерк-Владивосток: Дальнаука.-1995.-68с.
- Шабанова Ю.А. , Залищак Б.Л., Ушкова М.А., Карманов Н.С. Дымчатый кварц из пегматитов Верхне-Шибановского олово-вольфрамового месторождения (Приморье). Тихоокеанская геология.-2006.-Т.25.-№3.-С.75-80.
- Am. Mineralogist.-1981.-V.-66.-№7,8.-p.878-879.
- Am. Mineralogist.-1954.-V,39.-№3,4.-p.403.
- Am. Mineralogist.-1953.-V.38.-№7,8.-p. 734.
- Miyashiro A., Miyashiro T. Nefeline syenites and associated alcalic rocks of the Fukushinsan district, Korea. G. Fac. Sci. Univ. Tokyo.-1956. gest. 2,10, №1.

# ГЕОХИМИЯ И ИЗОТОПИЯ БОРА В АКСИНИТАХ РАЙОНА РЕВДИНСКОГО ГИПЕРБАЗИТОВОГО И НОВОАЛЕКСЕЕВСКОГО ГРАНИТОИДНОГО МАССИВОВ

Шагалов Е.С.

*Институт геологии и геохимии УрО РАН,  
Почтовый пер., 7, Екатеринбург, 620151, [shagalov@igg.uran.ru](mailto:shagalov@igg.uran.ru)*

Борная минерализация на среднем Урале в районе Ревдинского гипербазитового массива и Новоалексеевского гранитоидного массива представлена аксинитом и турмалином. Они распространены как среди метаморфизованных осадочных и вулканогенно-осадочных пород ордовик-девонского возраста, так и магматических пород. Аксинит чаще всего образует скопления в кварцевых и карбонатных жилах.

Нами изучены образцы аксинита (с запада на восток) из габброидов Ревдинского массива в пределах карьера Первоуральского титаномагнетитового месторождения и его ближайшего восточного обрамления, а также из жил на склоне горы Баран из известной эпидотовой копи Кацна яма.

Аксинит на Первоуральском титаномагнетитовом месторождении уже давно упоминается знатоками минералогии Среднего Урала (Фоминых, 1961). Нами минерал был описан из бокового аксинит-кальцитового ответвления главной жилы (Ерохин, Шагалов, 2007). В других точках аксинит обнаружен Н.А. Маминым в конце XX века.

Микроэлементный состав и отношение изотопов бора в аксините определялись в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН на ИСП-масс-спектрометре ELAN-9000 после СВЧ-разложения и отгонки силикатной матрицы. При данной операции происходит потеря кремния и бора, содержание последнего в пробе падает с теоретических 6,44% до 0,142-0,55%. В качестве стандарта для изотопного исследования использовалась борная кислота с изотопным отношением  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4,025$ . Ошибка составила 0,05%. Результаты приведены по отношению к  $\delta^{11}\text{B}$  с использованием стандарта борной кислоты NIST SRM 951 ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4,0436$ ).

Микроэлементный состав аксинитов приведен в таблице, из которой видно, что основными элементами-примесями (кроме «силикатных») являются Zn и Ti, в относительно заметных V, Ba, Co, Cr, Sr, Zr, Cu, Ga, Be, Ni, As, Y, Ce, Pb. Таким образом, аксинит обогащен не только элементами характерными для вмещающих пород основного и ультраосновного состава, но и типично гранитно-гидротермальными Sr, Zr, Be. На рисунке видно, что в спектре РЗЭ аксинитов несколько преобладают тяжелые редкие

земли  $La/Yb_n = 0,1-0,64$  и присутствует ярко выраженная отрицательная европиевая аномалия. Это характерно для жил, образовавшихся из относительно кислых гидротерм, несущих больше тяжелых редких земель, нежели легких.

Таблица. Микроэлементный (в г/т) и изотопный состав аксинитов.

Эл-ты	1*	2	3	Эл-ты	1	2	3
Li	0,695	0,541	1,086	Cs	0,024	0,010	0,045
Be	3,095	21,936	75,630	Ba	37,228	10,012	11,032
Na	2049,901	201,658	274,651	La	0,562	0,185	0,188
Mg	16508,459	6096,814	13739,727	Ce	1,565	0,440	0,338
P	303,826	9,223	82,050	Pr	0,186	0,060	0,049
Ti	130,810	132,657	243,476	Nd	0,870	0,261	0,211
V	71,537	27,682	95,968	Sm	0,209	0,076	0,098
Cr	10,392	0,897	Н.п.о.	Eu	0,041	0,013	0,009
Mn	28315,951	58982,058	33864,615	Gd	0,253	0,088	0,052
Co	12,630	11,349	12,535	Tb	0,043	0,015	0,008
Ni	3,788	3,339	6,592	Dy	0,315	0,118	0,091
Cu	6,481	9,048	51,788	Ho	0,077	0,040	0,028
Zn	212,649	263,246	582,707	Er	0,275	0,285	0,145
Ga	4,031	3,692	12,045	Tm	0,058	0,100	0,033
Ge	0,950	1,575	1,378	Yb	0,589	1,326	0,337
As	2,592	2,283	1,530	Lu	0,113	0,369	0,079
Se	0,391	0,992	0,861	Hf	0,284	0,180	Н.п.о.
Rb	2,481	0,695	0,785	Ta	0,014	0,013	0,008
Sr	9,903	4,916	42,603	W	0,083	0,057	Н.п.о.
Y	2,286	1,504	0,867	Re	0,003	0,002	0,006
Zr	9,053	9,051	4,235	Pt	0,016	0,006	0,001
Nb	0,155	0,116	0,585	Hg	0,391	0,429	Н.п.о.
Mo	0,005	0,029	0,073	Au	0,008	0,003	Н.п.о.
Ru	0,009	0,019	0,064	Tl	0,055	19,744	0,081
Pd	0,355	0,334	0,181	Pb	1,300	0,442	1,768
Ag	0,538	0,848	3,276	Bi	0,047	0,011	Н.п.о.
Cd	0,352	0,060	0,237	Th	0,116	0,050	0,067
Sn	0,164	0,156	0,079	U	0,061	0,033	0,056
Sb	0,068	0,028	0,105	$^{11}B/^{10}B$	4,018	4,0174	4,0156
Te	0,022	0,005	Н.п.о.	$\delta^{11}B, \text{‰}$	-6,411	-6,479	-6,922

\*аксинит из: 1 - Первоуральского месторождения; 2 - восточное обрамление Ревдинского гипербазитового массива; 3 - горы Баран, н.п.о. - ниже пределов обнаружения.

Концентрации РЗЭ в аксините довольно низкие по сравнению с вмещающими породами и породами рамы, тем не менее, они близки к значениям в пегматите, ассоциированном с габбро-диоритовой серией Верхисетского гранитного массива, что может указывать на близкие процессы формирования. Намечается определенная зональность в поведении микропримесей с запада на восток повышается содержание Be, Ti, Ni, Cu, Zn, Sr, Nb, Ag, Sb и понижается P, Cr, As, Rb, Pd, Sn, Te, Ba,  $\Sigma$ РЗЭ, Hf, Pt, Bi. Другие элементы ведут себя разнонаправлено. Несмотря на обилие данных о природных вариациях изотопов бора в породах, данные по минералам (за исключением турмалина)

довольно скудные. Полученное нами значение  $\delta^{11}\text{B} = -6,4 - 6,9\text{‰} \pm 0,1\text{‰}$  для аксинита существенно выше, чем в опубликованных данных по группе Дальнегорских скарных месторождений (Баскина, 2008). Хотя в работе (Раткин, Ватсон, 1993) упоминается значение  $+2,42\text{‰}$  для Партизанского полиметаллического месторождения, где его интерпретируют как заимствование бора из вмещающих осадочных пород.

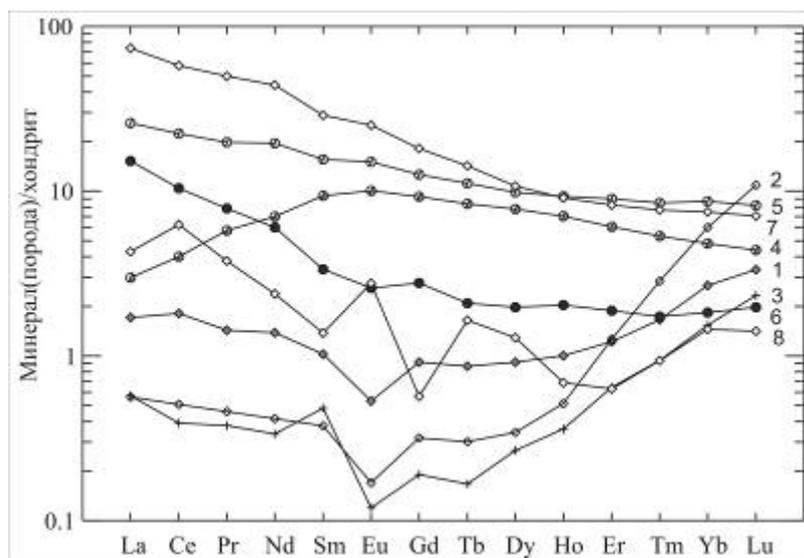


Рис. 1. Нормированное на хондрит содержание РЗЭ в аксинитах района Первоуральского титаномагнетитового месторождения, вмещающих породах и некоторых окружающих породах.

1, 2, 3 – аксинит (номера соответствуют номерам в таблице); 4, 5 – породы Ревдинского массива: 4 – горнблендит (Готтман, 2004), 5 – габбро (Коротеев, Семенов, 2008); 6 – серпентинит (Ерохин, Иванов, 2004); 7, 8 – породы габбро-диоритовой серии Верхисетского массива (Зинькова, Ферштатер, 2000): 7 – габбро, 8 – пегматит.

Экспериментальное исследование показало, что фракционирование изотопов бора между турмалином и флюидом изменяется от  $8\text{‰}$  при  $350\text{ °C}$  до  $2\text{‰}$  при  $750\text{ °C}$ , и  $\delta^{11}\text{B}$  турмалина ниже, чем  $\delta^{11}\text{B}$  жидкости (Palmer et al., 1992). Принимая, что данное фракционирование близко и для систем с аксинитом, можно предположить, что  $\delta^{11}\text{B}$  растворов варьировало от  $0$  до  $+2\text{‰}$ . В данный интервал попадают значения  $\delta^{11}\text{B}$  морских карбонатных и глинистых осадков, измененной океанической коры и не морских рассолов (Palmer, Swihart, 1996).

Автор выражает благодарность Н.А. Мамину и Ю.В. Ерохину за предоставленные образцы и Д.В. Киселеву за выполненные анализы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 07-05-96006-р-Урал-а, грант 08-05-00018-а, а также программ Президиума РАН и Отделения наук о Земле РАН.*

### *Литература:*

- Баскина В.А. Об источниках бора Дальнегорского боросиликатного месторождения // Доклады РАН. – 2008 – Том.423, – №2. – С.234-237.
- Готтман И.А. О геохимических особенностях уральских горнблендитов // Ежегодник-2003 / Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН: Информационный сборник научных трудов. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. – 2004. – С.279-282.
- Ерохин Ю.В., Шагалов Е.С. Ферроаксинит из Первоуральского титаномагнетитового месторождения (Средний Урал) // Уральская минералогическая школа – 2007. Под знаком марганца и железа. Материалы Всероссийской научной конференции. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, – 2007. – С.71-74.
- Ерохин Ю.В., Иванов К.С. Геохимия ультраосновных обломочных пород Среднего Урала (на примере Петровского рудника) // Геология и металлогения ультрамафит-мафитовых и гранитоидных интрузивных ассоциаций складчатых областей. Материалы научной конференции X чтения А.Н. Заварицкого. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. – 2004. – С.206-208
- Зинькова Е.А., Ферштатер Г.Б. Мигматиты габбро-диоритовой серии Верхисетского массива – ключ к пониманию происхождения его тоналит-трондьемитовой серии // Ежегодник-1999/Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого: Информационный сборник научных трудов. Екатеринбург: УрО РАН. – 2000. – С.127-134.
- Коротеев В.А., Семенов И.В. Влияние конвекционно-спрединговых и мантийно-плюмовых процессов на формирование химического состава базальтов и плутонических пород рифта Палеоуральского океана // Литосфера. – 2008. – №5. – С.54-83.
- Раткин В.В., Ватсон Б.Н. Дальнегорское скарновое боросиликатное месторождение: геология и источники бора по данным изотопии (юг Дальнего Востока России) // Тихоокеанская геология. – 1993. – Т.25. – №6. – С.95-102.
- Фоминых В.Г. Находка аксинита на Копанском титаномагнетитовом месторождении на Южном Урале // Труды Горно-Геологического института. – Вып. 56. Минералогический сборник – №5. Свердловск: УФАН СССР. – 1961. – С. 99-100.
- Palmer, M.R., London, D., Morgan, G.B., Babb, H.A. Experimental determination of fractionation of  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  between tourmaline and aqueous vapor: a temperature- and pressure-dependent isotopic system. // Chem. Geol. – 1992. – V.15. – P.123–129.
- Palmer, M.R., Swihart, G.H. Boron isotope geochemistry: an overview. In: Grew, E.S., Anovitz, L.M. Eds., Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Mineral. Soc. Am., Washington. Rev. Mineral. – 1996. – V.33. – P.709–744.

# ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ГЕОХИМИЯ КАРБОНАТОВ САРАНОВСКОГО ХРОМИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Шагалов Е.С., Киселева Д.В.

*Институт геологии и геохимии УрО РАН,  
Почтовый пер., 7, Екатеринбург, 620151, [shagalov@igg.uran.ru](mailto:shagalov@igg.uran.ru),  
[kiseleva@igg.uran.ru](mailto:kiseleva@igg.uran.ru)*

Сарановское хромитовое месторождение находится в Горнозаводском районе Пермского края в 5 км к северу от железнодорожной станции Лаки на окраине поселка Сараны.

Первые упоминания о карбонатах на Сарановском месторождении относятся к работам И.А. Зимины (1938) и Ю.М. Абрамовича (1961<sub>1</sub>, 1961<sub>2</sub>). В работах О.К. Иванова (1997) приводятся минералогические описания карбонатов в породах и гидротермальных жилах. Нами исследовались три образца кальцита и один - доломита.

Доломит представлен обломком жилы мощностью до 3 см, индивиды крупные до 1 см параллельно-шестоватые. Доломит содержит прожилки хромистого сиреневого хлорита мощностью до 1 мм, друзовые полости с ромбоэдрическими кристаллами доломита и игольчатыми кристаллами рутила до 1 см в длину. Кристаллы рутила образуют радиально-лучистые и решетчатые агрегаты. Кальцит представлен двумя жильными образцами (в уваровитовой и в хромамезит-титанитовой ассоциациях на хромитовой руде) и кристаллами в ассоциации с миллеритом, титанитом.

Исследования микроэлементного состава проведены на приборе ELAN-9000, результаты приведены в таблице и на рисунке 1.

Наиболее богат примесями доломит, как самый высокотемпературный карбонат. Поведение микроэлементов в карбонатах разнонаправленное, но основные примеси во всех разностях одинаковые Si, K, Al, Na, Fe, Mn, Sr, Y, LREE, Ni, Cu, Zn. Как ни странно, но хрома в карбонатах на хромитах крайне мало, при этом в кристаллическом кальците и в доломите хрома до 3 г/т.

Во всех образцах легкие редкоземельные элементы преобладают над тяжелыми, но доломит не имеет положительной европиевой аномалии, как все кальциты (рис. 1). Похожее распределение РЗЭ характерно для жильных карбонатов некоторых медных скарново-порфировых и золоторудных месторождений (Грабежев и др., 2007; Ерохин и др., 2007; Шагалов, Ерохин, 2008).

Кристаллы кальцита наиболее обогащены марганцем, что отразилось и на спектрах катодолюминесценции, где они отличаются наибольшей интенсивностью свечения. Кроме этого, жильные кальциты обогащены ураном и обеднены свинцом, цинком и медью.

Таблица. Содержание элементов-примесей (г/т) в карбонатах Сарановского месторождения

	1*	2	3	4		1	2	3	4
<b>Li</b>	0,011	0,089	0,016	0,500	<b>Cd</b>	0,102	0,091	0,035	0,248
<b>Be</b>	0,013	0,005	0,023	0,003	<b>Sn</b>	0,053	2,097	0,033	0,038
<b>Na</b>	13,949	154,550	21,432	141,714	<b>Sb</b>	0,004	0,005	0,009	0,005
<b>Mg</b>	250,569	904,938	1098,726	162529,0	<b>Te</b>	0,025	0,090	0,061	0,118
<b>Al</b>	2,264	24,129	2,597	29,529	<b>Cs</b>	0,005	0,020	0,003	0,048
<b>Si</b>	1,375	13,292	25,995	148,067	<b>Ba</b>	2,202	6,753	5,107	11,533
<b>P</b>	10,857	0,763	0,414	17,500	<b>La</b>	0,503	2,680	1,248	6,075
<b>K</b>	9,235	29,457	12,926	40,805	<b>Ce</b>	1,400	6,571	2,751	15,144
<b>Sc</b>	0,615	0,861	1,325	9,539	<b>Pr</b>	0,141	0,665	0,324	1,673
<b>Ti</b>	0,236	0,288	0,190	1,012	<b>Nd</b>	0,572	2,394	1,484	6,784
<b>V</b>	0,004	0,047	0,041	0,388	<b>Sm</b>	0,087	0,315	0,301	1,165
<b>Cr</b>	0,470	0,922	3,019	2,276	<b>Eu</b>	0,114	0,299	0,270	0,426
<b>Mn</b>	4,593	13,597	825,143	387,966	<b>Gd</b>	0,190	0,371	0,407	1,455
<b>Fe</b>	23,107	26,724	384,863	4211,207	<b>Tb</b>	0,026	0,042	0,058	0,184
<b>Co</b>	0,382	0,470	0,555	1,202	<b>Dy</b>	0,158	0,246	0,374	1,187
<b>Ni</b>	10,008	11,400	13,038	27,845	<b>Ho</b>	0,037	0,047	0,085	0,264
<b>Cu</b>	1,022	2,229	0,636	1,320	<b>Er</b>	0,112	0,123	0,247	0,797
<b>Zn</b>	2,300	2,784	0,451	4,869	<b>Tm</b>	0,014	0,016	0,037	0,119
<b>Ga</b>	0,007	0,026	0,041	0,080	<b>Yb</b>	0,095	0,088	0,250	0,823
<b>Ge</b>	0,006	0,009	0,013	0,022	<b>Lu</b>	0,022	0,014	0,042	0,134
<b>As</b>	0,218	0,138	0,143	0,109	<b>Hf</b>	0,001	0,003	0,001	0,010
<b>Se</b>	0,037	0,081	0,284	0,686	<b>Ta</b>	н/о	0,000	0,000	0,002
<b>Rb</b>	0,051	0,074	0,018	0,063	<b>W</b>	н/о	0,007	0,003	0,010
<b>Sr</b>	336,318	308,744	531,297	1009,468	<b>Tl</b>	0,001	0,001	0,001	0,009
<b>Y</b>	1,223	1,161	2,259	6,992	<b>Pb</b>	1,464	1,176	0,264	0,911
<b>Zr</b>	н/о	0,048	0,025	0,081	<b>Bi</b>	0,023	0,011	0,006	0,009
<b>Nb</b>	0,001	0,003	0,002	0,003	<b>Th</b>	0,002	0,001	0,001	0,004
<b>Mo</b>	н/о	0,014	0,004	0,037	<b>U</b>	0,000	0,007	0,467	0,004
<b>Ag</b>	0,031	0,015	0,027	0,041	<b>ΣРЗЭ</b>	3,471	13,871	7,879	36,228

\*1 – кальцит в амезитовой ассоциации; 2 – кальцит в уваровитовой ассоциации; 3 – кристалл кальцита; 4 – доломит.

На спектрах катодолюминесценции всех карбонатов (рис. 2), выполненных на приборе импульсной катодолюминесценции «КЛАВИ-Р» (накопление - 40 импульсов с частотой 1 Гц, время экспозиции 150мс) после разложения на элементарные лоуронцевые кривые выделяются 3 пика.

Первый широкий пик с максимумом 2,52-2,57 эВ соответствует дефектам в CO<sub>3</sub>-группировках (Горобец, Рогожин, 2001). Второй и третий пики на суммирующем спектре образуют крупный пик в районе 2 эВ. Наибольшего значения этот пик достигает в кристаллах кальцита. Он соответствует свечению примесных центров марганца в структуре карбонатов, а смещение этого пика в доломите связано с вхождением марганца как в позицию кальция, так и магния.

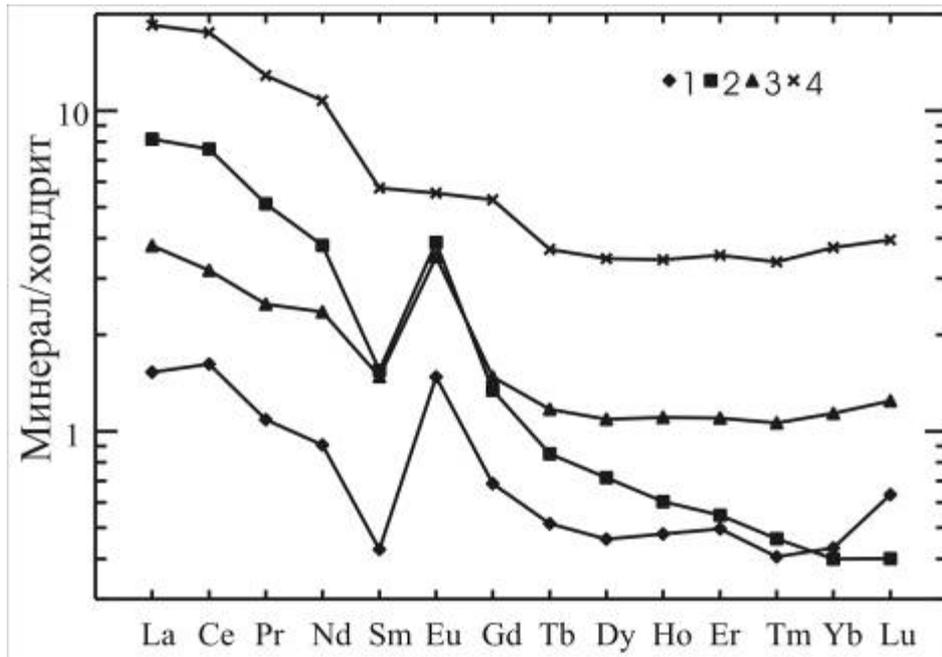


Рис. 1. Нормированное на хондрит распределение РЗЭ в карбонатах Сарановского месторождения: 1 – кальцит жильный в амезит-титанитовой ассоциации; 2 – кальцит жильный в уваровитовой ассоциации; 3 – кристалл кальцита; 4 – доломит.

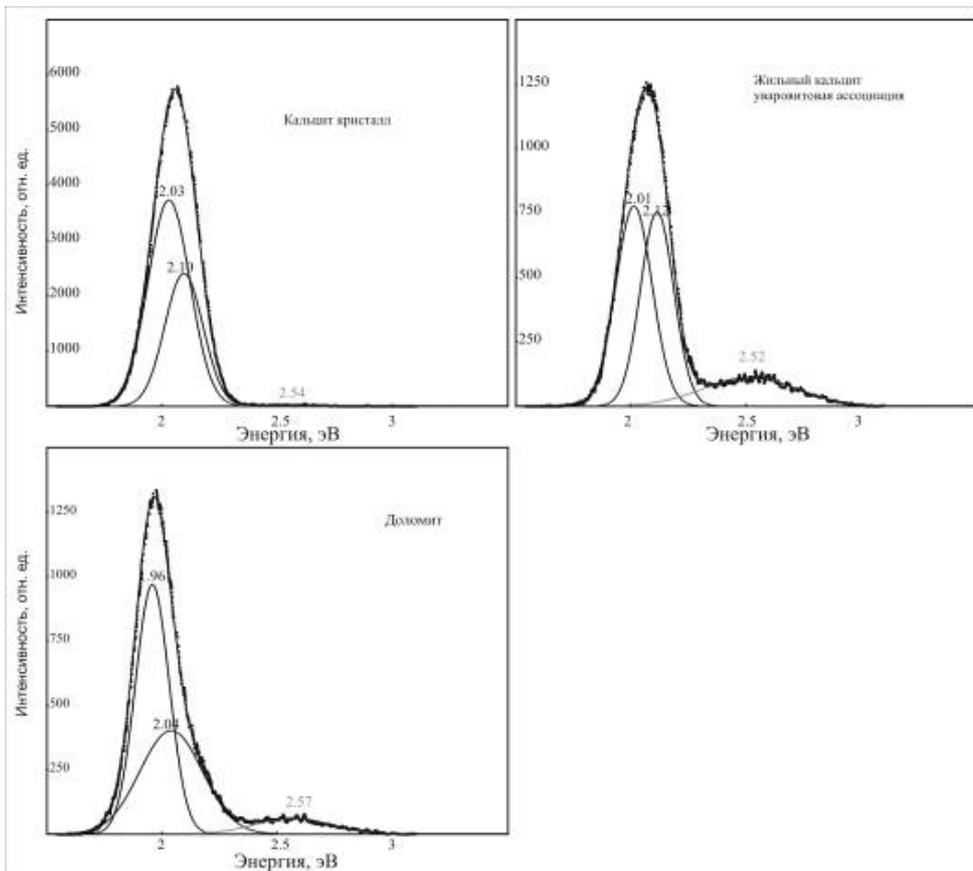


Рис. 2. Спектры катодолуминесценции карбонатов Сарановского месторождения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 07-05-96006-р-Урал-а, грант 08-05-00018-а, а также программ Президиума РАН и Отделения наук о Земле РАН.*

*Литература:*

Абрамович Ю.М. О химическом составе карбонатов Сарановского месторождения на Урале // Учен. зап. Перм. ун-та.–1961<sub>1</sub>.– Т.18.–Вып.2.–С.87-90.

Абрамович Ю.М. Краткий геохимический очерк Сарановского месторождения на Урале // Учен. зап. Перм. ун-та.–1961<sub>2</sub>.– Т.18.–Вып.2.–С.91-96.

Горобец Б.С., Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов: справочник // М.: Изд-во ВИМС.–2001.–312с.

Грабежев А.И., Шардакова Г.Ю., Ронкин Ю.Л. Изотопы Sm, Nd и редкие земли в породах и минералах меднопорфировых систем главной вулканогенной зоны Урала // Геология Урала и сопредельных территорий /Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН: Сборник научных трудов. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН.–2007.–С.330-344.

Ерохин Ю.В., Шагалов Е.С., Киселева Д.В. Основной и микроэлементный состав карбонатов кварцевых жил Березовского рудного поля // Современные проблемы геохимии. Материалы конференции молодых ученых. Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН.– 2007.– С.78-80.

Зимин И.А. Сарановское хромитовое месторождение. // Тр. Урал. НИИ геологии, разведки, и исследования минерального сырья.–1938.–Вып.2.–С.163-183.

Иванов О.К. Минеральные ассоциации Сарановского хромитового месторождения (Урал). Екатеринбург. Уральская летняя минералогическая школа–97. УГГГА.–1997.–123с.

Шагалов Е.С., Ерохин Ю.В. Доломит из кварцевых жил Березовского рудного поля // Ежегодник – 2007 Института геологии и геохимии. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН.–2008.–С.238-242.

# СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ И ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ СОСТАВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Яновская С.С., Сагаченко Т.А.

*Институт химии нефти СО РАН,  
пр. Академический, 3, Томск, 634021, [azot@ipc.tsc.ru](mailto:azot@ipc.tsc.ru)*

Баженовская свита верхней юры – нижнего мела рассматривается в качестве основного источника углеводородов нефтяных месторождений Западно-Сибирской плиты. Литология, органическая геохимия и условия накопления отложений баженовской свиты были объектом изучения многих исследователей. Однако, несмотря на большой объем проведенных работ, до настоящего времени недостаточно изучены гетероатомные компоненты рассеянного органического вещества (РОВ). Данная работа посвящена характеристике структурно-группового и индивидуального состава низкомолекулярных азотсодержащих соединений РОВ баженовской свиты.

Геохимические исследования ОВ включали экстракцию битумоидов спирт – хлороформной смесью (7 : 93), выделение из них низкомолекулярных азотистых оснований 25 %-ным раствором серной кислоты в 80 %-ном растворе уксусной кислоты, разделение концентратов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на фракции сильных и слабых оснований, анализ полученных продуктов методами масс- и хромато-масс-спектрометрии.

Изучены битумоиды, выделенные из пород, отобранных в интервале глубин 2414,6–2833,5 м, с площадей, расположенных на территории Томской области в пределах различных тектонических структур. Образцы отличаются окислительно-восстановительными условиями в бассейне седиментации, которые характеризуются величиной отношения Pr/Ph, и степенью термической зрелости (таблица).

По данным масс-спектрометрического исследования низкомолекулярные азотсодержащие компоненты изученных битумоидов представлены одинаковым набором соединений, состав которых выражается эмпирической формулой  $C_nH_{2n-z}X$ , где X = N, NS, NO и NO<sub>2</sub>, а z – степень водородной ненасыщенности. Соединения типа  $C_nH_{2n-z}N$  (21,4 – 23,9 % отн.) и  $C_nH_{2n-z}NS$  (20,4 – 22,4 % отн.) отражают состав сильных оснований, соединения типа  $C_nH_{2n-z}NO$  (38,7 – 40,3 % отн.) – слабых оснований.

Азотсодержащие компоненты с общей формулой  $C_nH_{2n-z}NO_2$  (16,2 – 17,9 % отн.), могут проявлять как сильно-, так и слабоосновные свойства (Jewell, 1980). Во всех исследованных образцах преобладают слабые основания типа  $C_nH_{2n-z}NO$ .

Таблица. Характеристика *POB* пород бажендовской свиты

Площадь, № скважины	Глубина залегания, м	Pr/Ph	Степень термической зрелости	Тектоническая зона
Федюшкинская, 4	2833,5	0,92	низкая	Нюрольская впадина
Болтная, 1	2414,6	1,61	низкая	
Болтная, 1	2419,6	2,38	умеренная	
Ясная, 20	2642,1	1,57	умеренная	Усть-Гымская впадина
Крапивинская, 211	2695,1	1,11	низкая	Каймысовский свод
Крапивинская, 191	2637,4	2,46	аномально высокая	
Первомайская, 2287	2548,0	1,35	низкая	
Квартовая, 10	2613,7	1,54	умеренная	Нижневартовский свод

В составе азааренов ( $C_nH_{2n-z}N$ ) установлены алкил- и нафтенпроизводные хинолина, бензо- и дибензохинолина, азапирена. Доминируют хинолины (6,6 – 7,9 % отн.) и бензохинолины (9,0 – 10,6 % отн.). Максимум в их распределении приходится на мононафтенпроизводные ( $z=13$  и  $19$ ). Сильные основания типа  $C_nH_{2n-z}NS$  представлены алкил- и нафтенпроизводными бензотиазола, тиофено- и бензотиофенохинолина. В их составе повышена доля бензотиазолов (9,9 – 11,8 % отн.) и бензотиофенохинолинов (6,3 – 7,4 % отн.), с максимальным содержанием алкилзамещенных структур ( $z=9$  и  $21$ ).

Среди *NO*-соединений идентифицированы производные циклических амидов типа пиридонов (25,0 – 28,0 % отн.) и их гидрированных аналогов – лактамов (12,3 – 13,9 % отн.). Во всех образцах преобладают гетероциклические ароматические амиды с максимальным содержанием бензохинолонов (12,0 – 13,9 % отн.). В изобарных сериях этого ряда превалируют алкилпроизводные ( $z=17$ ). Большую часть лактамов составляют соединения с протонодефицитностью, равной 15 (4,6–6,9 % отн.).

Гетероциклические ароматические кислоты ( $C_nH_{2n-z}NO_2$ ) отнесены к алкил- и нафтенпроизводным хинолин-, бензохинолин- и дибензохинолинкарбоновых кислот. Преобладают соединения бензохинолинового ряда (7,3 – 8,6 % отн.) с максимальным содержанием в их составе алкилзамещенных структур ( $z=19$ ).

Тектоническая приуроченность вмещающих пород, тип и степень термической зрелости *OB* практически не влияют на количественное содержание установленных типов соединений.

Методом хромато-масс-спектрометрии детально исследован состав алкилхинолинов, алкил- и мононафтенбензохинолинов, алкилпроизводных азапиренов,

дибензохинолинов, тиофено- и бензотиофенохинолинов, хинолонов и бензохинолонов. На основании полученных данных установлено, что алкилхинолины в РОВ представлены гомологами – С4 – С7. Максимум в их распределении приходится на С6-хинолины. По характеру фрагментации и сравнением с опубликованными в литературе данными (Schmitter, 1983) в составе алкилхинолинов идентифицированы 2- и 8-этилдиметилхинолины, 2,4-диметил-8-изопропилхинолин, 2-этил-триметилхинолин, этилтетраметил-хинолин, 2,3,4-триметил-8-изопропилхинолин, 8-изоропилтетраметилхинолин, 2-изопропил-пентаметилхинолин.

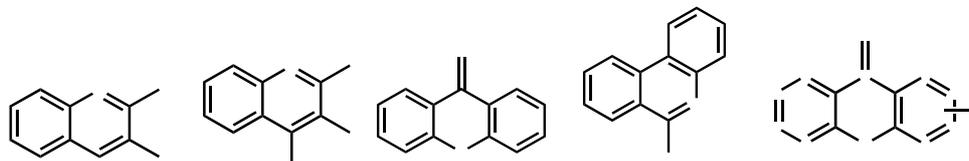
Алкилбензохинолины в РОВ представлены гомологами С1 – С5 с максимальным содержанием С3-бензохинолинов. Сравнение с литературными данными (Schmitter, 1982, 1985) позволило установить, что в составе С1 – С3-алкилбензохинолинов всех исследованных образцов присутствуют структуры только с метильными заместителями, среди которых идентифицированы 2-метилбензо(н)хинолин, 2,4- и 2,3-диметилбензо(н)хинолины, 2,4,6-триметилбензо(н)хинолин. Доминирует 2,4-диметилбензо(н)хинолин. Из анализа масс-спектров пиков, соответствующих С4-бензохинолинам, можно сделать вывод, что они представлены как полностью метилированными структурами, так и структурами, содержащими этильный заместитель в положении, удаленном от атома азота. Характер и положение заместителей в составе С5-бензохинолинов не установлены.

Мононафтенобензохинолины РОВ представлены первым членом ряда и гомологами С1–С2. Максимум распределения приходится на С1-мононафтенобензохинолины. Гомологический ряд нафтенобензохинолинов детально проанализировать не удалось. Предположительно они представлены структурами, содержащими только метильные заместители. В составе алкилазапиренов установлены только гомологи С3- и С4-, в структуре которых одновременно присутствуют метильные и этильные заместители. Среди алкилдибензохинолинов присутствуют гомологи С1- и С2-, которые, предположительно, представлены только метилированными структурами. В ряду алкилтиофенохинолинов установлены соединения, содержащие в алифатической цепи от 2 до 4 атомов углерода, входящих только в метильные заместители. Среди алкилбензотиофенохинолинов обнаружены гомологи С2- и С3-. Из масс-спектров данного класса соединений структуру и положение заместителей достоверно установить не удалось.

На примере образцов РОВ Крапивинской и Болотной площадей выявлена некоторая связь между распределением установленных типов азотистых оснований,

условиями накопления ОВ и степенью его термической зрелости. Так образцы ОВ, накопление которого происходило в восстановительных условиях ( $Pr/Ph < 2$ ), характеризуются в среднем более высоким содержанием алкилзамещенных хинолинов, бензохинолинов, азапиренов, тиофенохинолинов, С1- и С2- бензохинолинов и 2,4- и 2,3-диметилбензо(h)хинолинов, чем образцы, ОВ которых накапливалось в окислительной обстановке ( $Pr/Ph > 2$ ). Для незрелых образцов ОВ наблюдается такое же распределение сильных оснований, как и в образцах с  $Pr/Ph < 2$ , для зрелых образцов их распределение аналогично распределению в ОВ с  $Pr/Ph > 2$ .

Алкилхинолоны всех исследуемых битумоидов представлены гомологами С1 –С6 с максимальным содержанием С3-хинолонов. В составе алкилбензохинолонов установлен сам бензохинолон и его гомологи С1- и С2-. В ряду идентифицированных бензохинолонов преобладает голаядерная структура. Сравнение с масс-спектрами, имеющимися в электронной библиотеке, позволило установить, что С1- и С2-хинолоны РОВ могут иметь структуру 2(1H)-хинолинона, 3-метил- (I) и 2(1H)-хинолинона, 3,4-диметил- (II), голаядерные бензохинолоны исследованных образцов – структуру 9(10H)-акридинона (III) и/ или 6(5H)-фенантридинона (IV), а С1-бензохинолоны – структуру метилакридона (V), в которой метильная группа находится в положениях 1, 2, 4, 10.



#### *Литература:*

Jewell D.M. The role of nonhydrocarbons in the analysis virgin and biodegraded petroleum // Petroleum in the marine environment. Adv. in Chem.–N.Y.–1980.–Ser.185.–P.219–232.

Shmitter J.M., Colin H., Excoffier J.L., Arpino P.J., Gulochon G. Identification of triaromatic nitrogen bases in crude oils // Anal. Chem.–1982.–V.54.–№4.–P.769–772.

Schmitter J.M., Ignatiadis I., Arpino P.J. Distribution of diaromatic nitrogen bases in crude oils // Geochimica et Cosmochimica Acta.–1983.–V.47.–P.1975–1984.

Shmitter J.M., Arpino P.J. Azaarenes in fuels // Mass-spectrometry Reviews.–1985.–V.4.–P.7–121.

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

## **К ВОПРОСУ ТИПИЗАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ХРОМИТОВ (НА ПРИМЕРЕ ЮЖНОГО УРАЛА)**

Бажин Е.А., Савельев Д.Е., Сначев В.И.

*Институт геологии УНЦ РАН,  
К. Маркса, 16/2, Уфа, 450000, [SAVL71@mail.ru](mailto:SAVL71@mail.ru)*

Традиционно классификация месторождений хромитов проводилась исходя из представлений об их генезисе. Выделялись ранне-, позднемагматические, гидротермальные месторождения и коры выветривания (Павлов, Григорьева, 1988; Соколов, 1948 и др.), что не всегда удобно при практической работе. Позднее была предложена классификация, основанная главным образом на формационном критерии, с разделением хромитопроявлений, залегающих в альпинотипных гипербазитах, на 4 формационных типа: кемпирсайский, верблюжьегорский, ключевской и курмановский (Луцкина, 1983). Наиболее подробная классификация месторождений разработана Б. В. Перевозчиковым преимущественно на полярно-уральском материале, с привлечением данных по Кемпирсайскому массиву (Реестр ..., 2000). В основу ее положен состав рудообразующих хромшпинелидов, а более дробное разделение проводится с учетом геолого-петрографических особенностей и степени их концентрации.

В предлагаемом нами варианте типизации хромитопроявлений положены следующие признаки: 1) геолого-петрографический, 2) морфологический, 3) текстурно-структурный (Савельев и др., 2008).

Для классификации месторождений российской части Южного Урала важным является выделение первичных и метаморфизованных месторождений. В истории формирования разреза офиолитовых комплексов выделяется два крупных этапа: верхнемантийный и коровый. В течение первого этапа происходит мобилизация рудного вещества и его концентрация в рудных объектах, в течение второго – дезинтеграция образованных ранее рудных тел, изменение их морфологии и локальное концентрирование оруденения внутри мелких тел-будинов. В соответствии с принятой периодизацией, можно выделить две группы месторождений: первично-мантийные и преобразованные в коровых условиях. Первично-мантийные месторождения залегают как правило в серпентинизированных ультрабазитах, сохранивших реликты структур и

текстур первичных пород (полосчатость, линейность, минеральную уплощенность). Преобразованные месторождения залегают в интенсивно рассланцованных серпентинитах, полностью утративших признаки протолитов.

Месторождения первой группы можно разделить по морфологическому признаку на объекты «простого» (I-III типы) и «сложного» строения (IV тип). К **первому типу (южнокракинскому)** относятся тела уплощенно-линзовидной и жилообразной формы, сложенные средне- и густовкрапленными рудами преимущественно среднезернистой структуры, приуроченные к уплощенно-линзовидным дунитовым телам мощностью первые десятки метров среди гарцбургитов или пород дунит-гарцбургитового комплекса.

Руды характеризуются полосчатой текстурой, залегание рудной полосчатости согласно с залеганием вмещающих пород, падение крутое, чаще всего субвертикальное. Для данного типа хромитопроявлений характерно наличие многочисленных маломощных (0,п-2 м) прерывистых хромитовых тел, образующих рудные зоны. К данному типу относится большинство хромитопроявлений массивов Крака: им. Менжинского, Малый Башарт, Лактыбаш, Придорожное и др. Рудообразующие хромшпинелиды характеризуются высокохромитым составом (48-56% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Второй тип** хромитопроявлений (**хабарнинский**) представлен теми же морфологическими разновидностями, что и первый. Рудные тела сложены преимущественно бедно- и средневкрапленными мелкозернистыми, струйчато-полосчатыми хромитами, приуроченными к мощным (до 200-300 м) и протяженным (до 2-3 км) полосам существенно дунитового состава. Залегание рудных тел данного типа также согласно со структурой вмещающих гипербазитов. Особенность рассматриваемых объектов – приуроченность их к краевым частям массивов и постоянная пространственная ассоциация с габброидным комплексом офиолитов. Хромитопроявления данного типа характерны для западной части массива Средний Крака, Нуралинского и Хабарнинского массивов. Рудообразующие хромшпинелиды высокохромистые (50-56% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), отмечается незначительное повышение железистости.

К **III типу (халиловскому)** относятся хромитопроявления жилообразной и линзовидной формы, залегающие в маломощных дунитовых телах среди массивных лерцолитов и гарцбургитов. Иногда вмещающие дуниты представлены тонкой оторочкой (0,п-1 м) и нацело серпентинизированы. Для руд характерна крупнозернистая структура, густовкрапленная или массивная текстура. Полосчатость или слабо проявлена, или отсутствует. Для рудных тел характерно крутое, чаще субвертикальное падение. Мощность хромитов варьирует в значительном диапазоне (от десятых долей до первых десятков

метров). К данному типу хромитопоявлений относятся месторождения №33 (Крака), большинство рудопоявлений Халиловского массива и северной части Кемпирсайского массива.

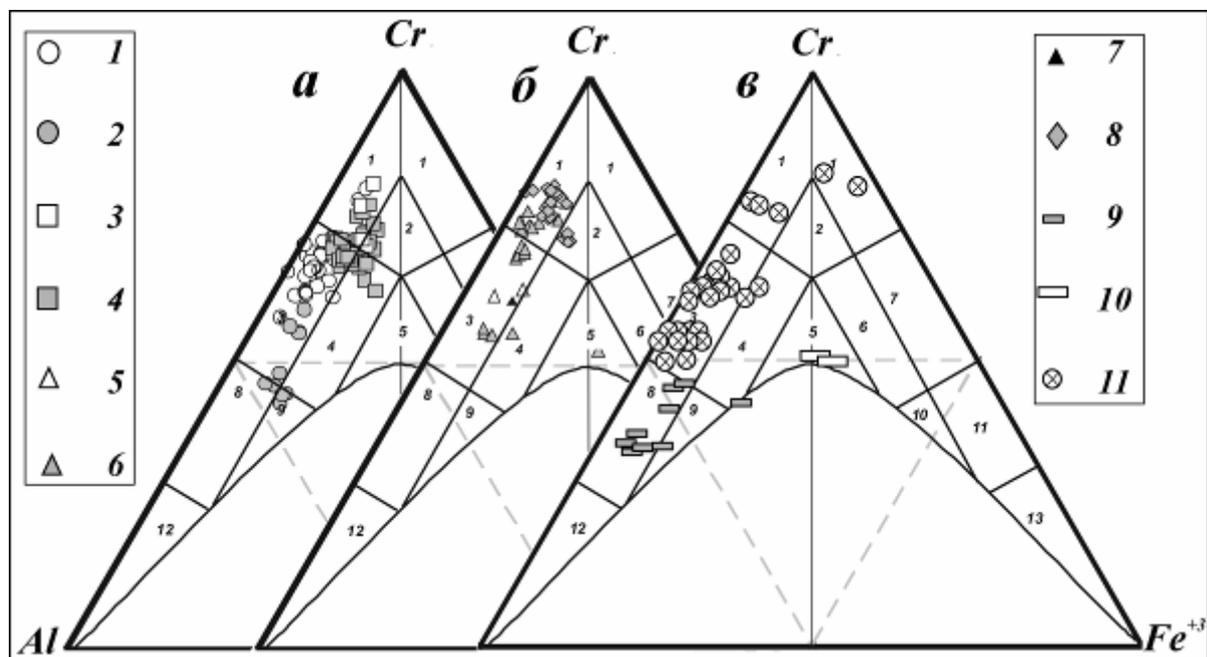


Рис.2. Составы рудообразующих хромшпинелидов из месторождений Южного Урала.

Условные обозначения: 1-2 – тип I (1 – Крака, 2 – Батамшинское рудное поле Кемпирсайского массива), 3-4 – тип II (3 – Крака, 4 – Хабарнинский), 5-7 – тип III (5- Крака, 6 – Халиловский, 7 – Катралинский), 8 - тип IV (Главное рудное поле Кемпирсайского массива), 9-10 – тип VI (9 – Средний Крака, 10 – Степнинское рудное поле Кемпирсайского массива), 11 – тип VII. Номера полей на диаграмме: 1 – хромит, 2 – субферрихромит, 3 – алюмохромит, 4 – субферриалюмохромит, 5 – ферриалюмохромит, 6 – субалюмоферрихромит, 7 – феррихромит, 8 – хромпикотит, 9 – субферрихромпикотит, 10 – субалюмохроммагнетит, 11 – хроммагнетит, 12 – пикотит, 13 – магнетит (по (Реестр ..., 2000)). При построении использованы данные С. А. Вахромеева; В. П. Логинова; С. А. Кашина, В. Л. Федорова, А. Г. Бетехтина, Н. В. Павлова, И. И. Григорьевой, С. В. Москалевой, Е. П. Царицына, А. А. Малахова, Н. А. Панях, Г. Г. Кораблева и др.

Состав рудообразующих хромшпинелидов в данном типе месторождений разнообразен. В месторождениях северной части Кемпирсайского массива они представлены глиноземистыми разновидностями (34-40%  $Cr_2O_3$ ), а на массивах Крака и Халиловском их состав варьирует от средне до высокохромистых (44 – 60%  $Cr_2O_3$ ).

Месторождения *IV типа (кемпирсайского)* образуются за счет серии более мелких рудных тел I-III типов, характеризуются сложной морфологией и являются наиболее продуктивными. Они широко представлены в Главном рудном поле Кемпирсайского массива. Здесь наблюдаются различные соотношения между хромитами, дунитами и

гарцбургитами. Вмещающими породами для хромитовых залежей могут быть как дуниты, так и гарцбургиты. В последнем случае руды всегда облекаются незначительной по мощности дунитовой оторочкой. Характерной чертой почти всех крупных хромитовых залежей является секущее положение их осей к полосчатости гипербазитов. В то же время мелкие рудные скопления во вмещающих породах согласны с ней. Залегание главных рудных залежей месторождений пологое, а сопутствующие маломощные тела характеризуются крутым падением. Часто наблюдается ответвление от крупных залежей многочисленных менее мощных жил, коленообразные перегибы рудных тел, будинирование рудных тел и гарцбургитов. Рудообразующие хромшпинелиды месторождений рассматриваемого типа весьма высокохромистые (55-68% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Очень редко встречаются хромитопоявления вкрапленных руд, залегающие непосредственно в шпинелевых перидотитах (*V тип, «перидотитовый»*) и проявления, связанные с верлитами и клинопироксенитами полосчатого комплекса (*VI тип, «пироксенитовый»*). Рудные тела, залегающие среди лерцолитов и гарцбургитов, согласны с полосчатостью вмещающих пород, форма их нерегулярно-пластовая, уплощенно-линзовидная, границы с вмещающими породами постепенные, структуры средне- и крупнозернистые, текстуры вкрапленные, полосчатые. Наиболее характерный пример – Верхне-Сарангинское проявление на массиве Северный Крака.

В коровых условиях первично-мантийные рудные тела преобразуются в будины различной формы, а хромшпинелиды претерпевают метаморфизм, сопровождающийся привнесением трехвалентного железа и выносом хрома и алюминия. Рудные тела часто бывают окружены интенсивно перемятыми серпентинитами неясной природы, отделяясь от последних маломощными оторочками из гидротермально-измененных ультрабазитов (хлоритовыми, вермикулитовыми и т.д.). Данный тип (*VII, «серпентинитовый»*) хромитопоявлений является самым распространенным в пределах Главного гипербазитового пояса Южного Урала и в массивах Восточного склона. Месторождения этого типа широко представлены на массивах Верблюжьегорском, Татищевском, Варшавском, Таловском, Юлдашевском, Калканском и многих других.

В отдельных случаях можно восстановить первичную природу вмещающих ультрабазитов. Например, большая часть хромитопоявлений Главного гипербазитового пояса Южного Урала залегает в хризотилловых аподунитовых серпентинитах, образующих уплощенно-линзовидные выделения среди апогарцбургитовых серпентинитов и, следовательно, образовалась при метаморфизме хромитопоявлений южнокракинского (I) типа. Месторождения Верблюжьегорского массива, залегающие в апоперидотитовых

антигоритовых серпентинитах, отделяются от них маломощной отрочкой из вермикулита, хлорита и карбонатов. Руды месторождений сложены массивными хромитами и, вероятнее всего, образованы при метаморфизме объектов халиловского (III) типа. Только для хромитов месторождения Владимир на Варшавском массиве характерна мелкозернистая структура, реликтовые полосчатая и петельчатая текстуры и близость его к контакту с породами габброидного комплекса. Все это свидетельствует о первичной принадлежности месторождения к хабарнинскому (II) типу.

Наибольшей практической значимостью обладают месторождения IV (кемпирсайского) типа, однако в пределах массивов российской части Южного Урала они не установлены. В альпинотипных гипербазитах рассматриваемой территории перспективы обнаружения средних по величине месторождений бедновкрапленных руд – 1-10 млн. т (Реестр ..., 2000), связанных с хромитопроявлениями II (хабарнинского) типа. Данные объекты пользуются широким распространением (массивы Средний Крака, Нурали, Хабарнинский). Они образуют протяженные рудоносные зоны в большинстве случаев, вмещающими породами являются высокомагнезиальными дуниты, которые в случае отработки месторождений можно использовать в качестве сырья для производства форстеритовых огнеупоров.

Хромитопроявления I и III типов, а также их метаморфизованные аналоги (подтипы VII/I и VII/III) пользуются также широким распространением на Южном Урале, но характеризуются малыми размерами и невыдержанностью морфоструктурных параметров. Практически все известные объекты указанных типов относятся к малым месторождениям – менее 100 тыс. т (Реестр ..., 2000). Среднее по размерам месторождения единичны: в типе I – месторождение им. Менжинского (Южный Крака), а в подтипе VII/III – большей частью отработанные месторождения Верблюжьегогорского массива. С перидотитовым (V) и пироксенитовым (VI) типами хромитового оруденения связаны единичные мелкие проявления.

#### *Литература:*

Луцкина Н.В. Классификация хромитовых месторождений для прогнозирования // Разведка и охрана недр.-1983.-№2.-С.7-12.

Павлов Н.В., Григорьева И.И. Месторождения хрома // Рудные месторождения СССР.-М.: Недра.-1978.-Т.1.-С.172-224.

Реестр хромитовых месторождений в альпинотипных гипербазитах Урала. /под. ред. Б.В.Перевозчикова /. – Пермь, 2000. 474 с.

Савельев Д.Е., Сначев В.И., Савельева Е.Н., Бажин Е.А. Геология, петрогеохимия и хромитоносность габбро-гипербазитовых массивов Южного Урала. – Уфа: ДизайнПолиграфСервис.-2008.-320с.

Соколов Г.А. Хромиты Урала, их состав, условия кристаллизации и закономерности распространения // Труды ИГН АН СССР.-1948.-Вып.97.-Серия рудн. месторождений.-№12.-128 с.

# ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕДНОГО ОРУДЕНЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УДОКАН

Будяк А.Е.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [budyak@igc.irk.ru](mailto:budyak@igc.irk.ru)*

Вопрос генезиса гигантского месторождения меди Удокан, интересующий специалистов с момента его открытия в 1949 г., до сих пор остаётся остро дискуссионным. На сегодняшний день существует несколько точек зрения на генезис данного месторождения, основные разногласия которых сводятся к вопросам источника рудного компонента (эндогенный и осадочный) и механизма его концентрирования (Птицын и др., 2003). В результате изучения территории Кодаро-Удоканского прогиба с региональных позиций (Немеров и др., 2005), а также проведения комплексных исследований пород и руд рассматриваемого месторождения, появились новые данные, позволяющие взглянуть на проблему его формирования несколько под другим углом.

В пределах Байкальской горной области и Кодаро-Удоканской структурно-формационной зоны выделяются несколько углеродистых толщ раннепротерозойского возраста, по сути, являющихся единой углеродисто-терригенной формацией, возникшей, скорее всего, в условиях эпикратонного рифтогенного морского бассейна (рис. 1а). На Тонодском поднятии они представлены албазинской и михайловской свитами, на Нечерском – чуйской толщей и ходоканской свитой, в пределах Кодаро-Удоканской структурно-формационной зоны - отложениями кодарской серии (икабийская и аянская свиты) и относятся нами к кевактинской углеродисто-терригенной формации (рис. 1б).

Месторождение Удокан находится в зоне развития нижнепротерозойских образований в пределах Удоканского синклиория, относящегося к крупной Кодаро-Удоканской структурно-формационной зоне. Главная роль в пределах рассмотренной территории принадлежит карбонатно-терригенному удоканскому комплексу. Образование комплекса делятся на четыре литолого-стратиграфические единицы (серии): джялтуктинскую, кодарскую, чинейскую и кеменскую.

Отложения кодарской серии формировались в условиях дистального шельфа и материкового склона. Рудная минерализация представлена пиритом, халькопиритом, пирротинном, молибденитом, сульфидом никеля. Элементный состав – Cu, Co, Ni, V, Mo, Ag, As.

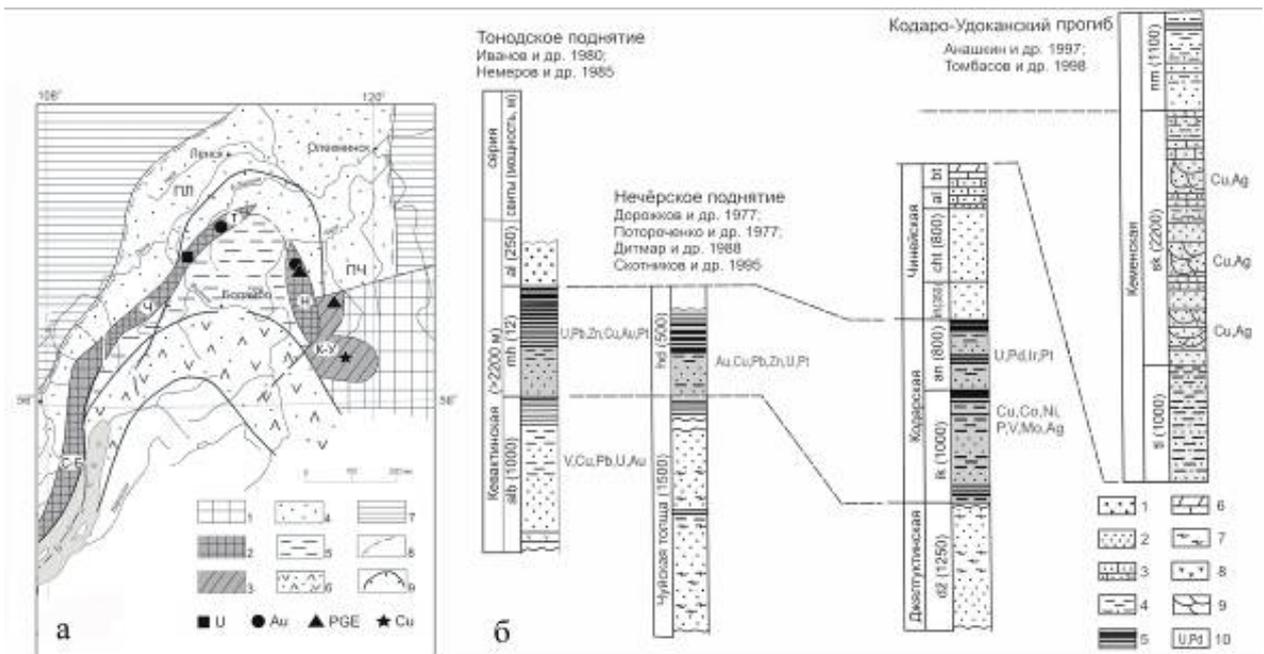


Рис. 1. а – Схема структурно-формационного районирования Байкальской горной области (БГО) по материалам (Немеров, Станевич, 2001) с добавлениями: 1 – дорифейские образования фундамента Сибирской платформы; 2 – выступы дорифейского фундамента в БГО: С-Б – Северо-Байкальский вулканоплутонический пояс, Ч – Чуйский, Т – Тонодский, Н – Нечерский; 3 – Кодаро-Удоканская структурно-формационная зона; 4-6 – рифейские структурно-формационные зоны: 4 – внешние – Приленская (ПЛ) и Причарская (ПЧ); внутренние 5 – Мамско-Бодайбинская, 6 – Байкало-Муйская; 7 – фанерозойские отложения чехла Сибирской платформы; 8 – северная граница накопления рифейских образований; 9 – границы Ленского золотоносного района.

б) Схема сопоставления и металлогеническая характеристика разрезов кевактинской нижнепротерозойской углеродисто-терригенной формации (Байкальской горной области): 1 – конгломераты, гравелиты; 2 – метапесчаники; 3 – песчаники известковистые; 4 – алевросланцы, алевропесчаники; 5 – сланцы черные углеродистые; 6 – карбонатные породы; 7 – парагнейсы; 8 – метабазиты; 9 – косяя слоистость; 10 – металлогеническая специализация углеродистых толщ.

Свиты: alb – албазинская, mh – Михайловская, al – Александровская, hd – ходоканская, ik – икабийская, an – ааянская, in – иньрская, cht – читкандинская, bt – бутунская, tl – талаканская, sk – сакуканская, nm – намингинская.

Чинейская серия расчленена на читкандинскую, александровскую и бутунскую свиты. В пределах серии отмечаются медистые песчаники с незначительными содержаниями углеродистого вещества, а также вкрапленностью пирита и пирротина.

Кеменская серия представлена талаканской, сакуканской и намингинской свитами. Медная минерализация отмечается во всех отложениях серии, но наиболее ярко выражена в сакуканской свите.

Осадки изменены в условиях слабого и умеренного метаморфизма, сложно дислоцированы вплоть до складчатости высших порядков, прорываются нижнепротерозойскими гранитоидами (Юргенсон, 1967).

Контроль месторождения осуществляется первично-осадочными структурами и составом вмещающих пород. Самые значительные концентрации Cu сосредоточены в наиболее проницаемых песчаниках по системам трещин, характеризующихся наибольшей крупностью и низкой глинистостью (Птицын и др., 2003). Рудный процесс, установленный в пределах месторождения, сопровождался альбитизацией плагиоклазов, сопряженной с эпидотизацией и декальцитизацией. Процесс оглеения первично красцветных пород является свидетельством восстановительных рудообразующих процессов. Фиксация реликтовой битуминозности и наличие тухолитов интерпретируются как следы миграции углеводородов в зону рудообразования.

Опробование одного из разрезов месторождения (с пересечением рудных и вмещающих пород), показало крайнюю неравномерность распределения концентраций рудных компонентов в породах близкого состава, что подтверждает их эпигенетическую природу (табл. 1). Характерное увеличение содержаний  $\text{Co}_{\text{рг}}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{Hg}$  от безрудных пород к пробам с рудными содержаниями меди объясняется их повышенной миграционной способностью в составе катагенного флюида, с осаждением на окислительно-восстановительном барьере.

Корреляционный анализ позволил выделить рудную ассоциацию элементов  $[\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Mo}]^{0.95} [\text{Co}_{\text{рг}}]^{0.8} [\text{Sb}]^{0.6} [\text{Hg}]^{0.4}$ , в которой  $\text{Co}_{\text{рг}}$  выделяется высокими положительными связями с основными рудными компонентами.

Изучение поведения группы редкоземельных элементов (REE) месторождения Удокан показало:  $\sum \text{REE}$  снижается от безрудных пород месторождения (197 г/т) к пробам с рудными содержаниями (84 г/т). Колебания значений отношения  $\text{La/Yb}$  в пределах месторождения от вмещающих пород к рудным телам месторождения демонстрируют незначительное увеличение роли легких REE (15,3  $\rightarrow$  17,1).

Однотипные кривые фракционирования REE по породам с различной степенью обогащенности (рис. 2) свидетельствуют об отсутствии перераспределения элементов в рудном процессе, что исключает вероятность влияния флюидов, связанных с раннепротерозойскими кислыми интрузивными образованиями Кодаро-Удоканской зоны (гранитоиды куандинского и кодарского комплексов).

Таблица 1. Содержания рудных элементов (г/т) по разрезу песчаников сакуканской свиты на месторождении Удокан

№ образца	Cu	Ag	Au	Mo	Hg	As	Sb	Сорг. (%)
H-0531	60	0,22	0,03	0.32	0,02	1,5	0.25	0,34
H-0531a	<b>31,1%</b>	<b>180</b>	0,049	<b>11.24</b>	<b>0,29</b>	1,5	1,0	<b>0,74</b>
H-0531-1	<b>8,2%</b>	<b>42,5</b>	<b>0,1</b>	<b>3.32</b>	<b>1,33</b>	1,5	1,0	<b>0,56</b>
H-0531-2	<b>1542</b>	<b>1,03</b>	0,015	0.42	0,038	1,5	0,5	0,45
H-0531-3	51.3	0,25	0,019	0.3	0,016	6,1	0,25	0,64
H-0532	<b>1269</b>	0,17	0,01	3.35	0,033	3,5	0,5	0,48
H-0532-2	383	0,13	0,014	1.55	0,02	3,0	0,25	0,16
H-0532-3	367	0,12	0,05	1.51	0,016	4,0	1,0	0,41
H-0533	65	0,30	0,025	0.34	0,009	5,9	0,25	0,34
H-0534	24	0,048	<b>0,27</b>	1.7	0,018	1,5	0,25	0,53
H-0534-1	42	0,17	<b>0,2</b>	1.65	0,074	3,0	0,25	0,29
H-0534-3	27	0,033	0,006	1.9	0,01	3,9	0,25	0,60
H-0534-4	<b>2116</b>	0,14	0,005	1.33	0,06	3,0	1,0	0,24
H-0535	584	0,10	0,005	1.15	0,016	3,0	0,5	0,54
H-0536	67	0,13	0,004	1.05	0,065	3,7	0,2	0,18
H-0536-1	12.5	0,24	0,002	0.45	0,012	3,6	0,2	0,35
H-0537	14.7	0,051	0,004	1.47	0,008	5,6	0,2	0,32
H-0537-3	15	0,1	0,005	1.18	0,011	7,4	0,2	0,57
H-0538	27	0,098	0,007	1.6	0,028	7,6	0,2	0,49
H-0539	12.9	0,16	0,005	1.03	0,015	4,2	0,2	0,26
H-0539-3	14.7	0,059	0,005	1.31	0,014	4,4	0,2	0,48
H-0540	8.74	0,04	0,002	1.49	0,022	3,0	0,2	0,39

Примечание. Аналитические исследования выполнены в лабораториях ИГХ СО РАН: Cu, Mo – ICP-MS (Пахомова Н.Н., Смирнова В.Н.); Ag, Au, Hg, As – атомная абсорбция (Щербакова Г.И., Кажарская М.Г.); Сорг. – метод сжигания (Развозжаева Э.А.).

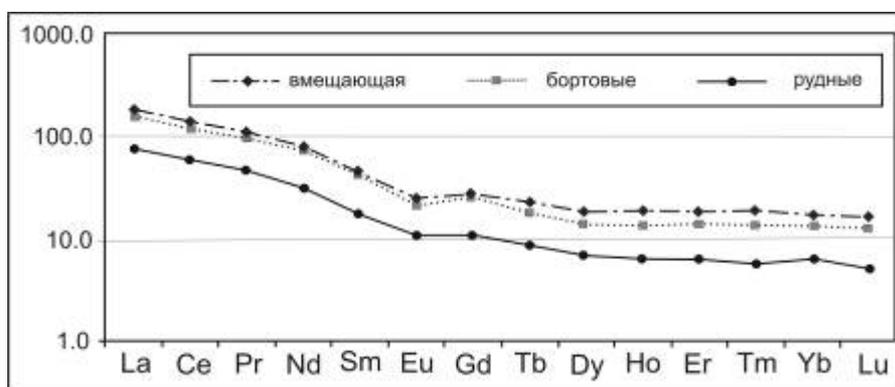


Рис.2. Спектры распределения лантаноидов в породах месторождения Удокан по зонам с различной степенью обогащенности медью. Для графического представления результатов применялось нормирование по хондриту (Wakita et. al., 1971).

Незначительная отрицательная европиевая аномалия (см. рис. 3) в породах с низким содержанием рудного компонента (0,68) остается неизменной как в пробах с бортовыми, так и рудными содержаниями Cu (~ 0,7). Отсутствие изменения величины европиевого модуля свидетельствует в пользу предположения, что рудный флюид мог иметь катагенную природу, сохраняя параметры нефтематеринской толщи в пределах

БГО [ $\text{Eu}/\text{Eu}^* \sim 0,7$  (Будяк, 2009р)] и практически не влияет на значение такового в пределах месторождения.

Группа лантаноидов положительно коррелируют с гранитофильными элементами, имеющими тенденцию к снижению концентрации от безрудных, к собственно рудным породам ( $\text{Rb} - 252 \rightarrow 179 \rightarrow 53$  г/т;  $\text{Cs} - 7,75 \rightarrow 4,9 \rightarrow 0,6$  г/т;  $\text{Ba} - 1521 \rightarrow 1330 \rightarrow 476$  г/т).

Суммируя изложенный материал, можно предложить сценарий формирования месторождения Удокан, как вероятно и ряда более мелких его сателлитов в пределах Кодаро-Удоканского прогиба (Право-Ингамское, Ункурское, Сакинское, Бурпалинское и др.), основой которого является инфильтрационно-эпигенетическая модель (Немеров и др., 2005а).

Соответственно предложенной модели (рис. 3), руды Удоканского месторождения формировались по следующему сценарию: генерирующиеся в условиях катагенетических преобразований углеродистых отложений кевактинской углеродсодержащей формации флюиды (нафтиды и элизионные воды) в значительной мере наследуют металлогенетический потенциал нефтематеринской толщи. Формирование самих руд происходит при встрече восходящих (по пластам) катагенных потоков металлоносных флюидов, обладающих восстановительным потенциалом, с кислородсодержащими средами (инфильтрационные воды, красноцветные отложения), характеризующимися высоким окислительным потенциалом. На геохимическом барьере происходит деструкция сложных органических соединений, в результате чего рудные компоненты:  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$  и др. осаждаются, образуя характерную рудно-геохимическую зональность концентрического типа (от центра):  $(\text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}) \rightarrow \text{Cu}, \text{Ag} \rightarrow \text{Zn} + \text{Pb}$ .

Участие раннепротерозойской углеродисто-терригенной формации, обладающей характерной геохимической специализацией, в сложном эволюционном развитии региона с широко проявленными на разных этапах процессами мобилизации и перераспределения рудных элементов позволяет рассматривать ее в качестве источника рудного и сопутствующих компонентов месторождения Удокан и это необходимо учитывать при оценке перспектив возможного благородно- и редкометалльного оруденения в пределах Байкальской горной области и Кодаро-Удоканской структурно-формационной зоны.

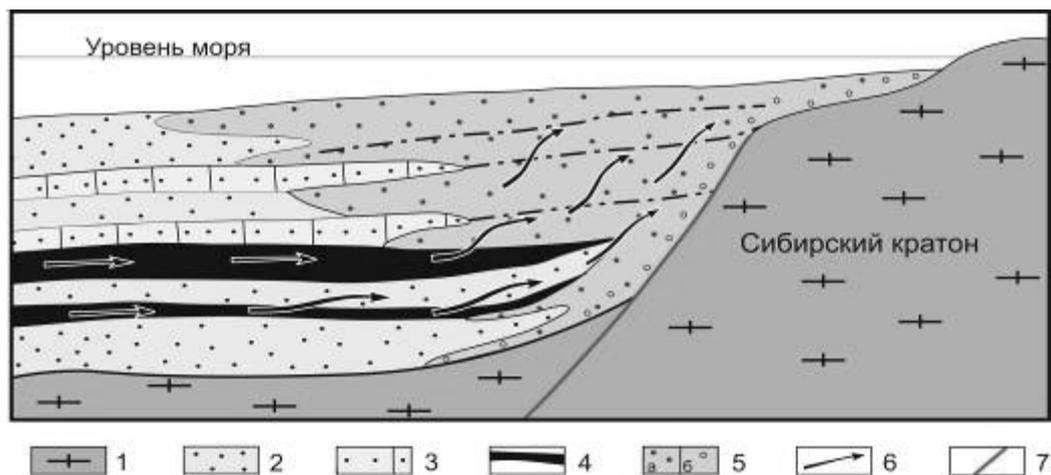


Рис.3. Схема формирования Удоканского месторождения меди.

1 – породы кристаллического фундамента; 2-4 – сероцветные отложения кодарской и чинейской серий: 2 – песчаники, 3 – известковистые песчаники, 4 – черные сланцы; 5 – рудовмещающие красноцветные отложения прибрежных, дельтовых и лагунных фаций кеменской серии: а) песчаники, б) конгломераты; 6 – направление миграции катагенных металлоносных флюидов (нафтиды, элизийные воды); 7 – рифтогенный разлом.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-05-00644.*

#### *Литература:*

Будяк А.Е. Геохимические особенности золоторудных месторождений парагенетически связанных с черносланцевыми толщами (Восточная Сибирь) // Автореф. Дис...канд. геол. – мин. наук. Иркутск, ИГХ СО РАН.-2009.-Р.24 с.

Немеров В.К., Митрофанов Г.Л., Семейкина Л.К. Платиновая минерализация в дистенах пурпольской свиты (Байкало-Патомское нагорье) // Мат. науч. конф. «Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока». – Иркутск.-2005.-Т. 2.-С.30-33.

Немеров В.К., Семейкина Л.К., Спиридонов А.М. Наиболее вероятные сценарии Рудогенеза в углеродистых осадочных формациях // Мат. науч. конф. «Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока». – Иркутск.-2005 а. – Т.1.-С.30-33.

Птицын А.Б., Замана Л.В., Юргенсон Г.А. и др. Удокан: геология, рудогенез, условия освоения – Новосибирск: Наука.-2003-160 с.

Юргенсон Г.А. Дайки и оруденение на Удоканском медном месторождении // Вопросы рудоносности Восточного Забайкалья.- М.:Недра,-1967.-С.111-125.

# УСТОЙЧИВОСТЬ МИНЕРАЛОВ И ПОДВИЖНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЭТАПЕ ПОСТМАГМАТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТИТОВ

Бурцева М.В., Дорошкевич А.Г.

*Геологический институт СО РАН,  
ул. Сахьяновой ба, Улан-Удэ, 670047, [mburtseva@mail.ru](mailto:mburtseva@mail.ru)*

Карбонатиты являются одним из основных источников редкоземельных и редких элементов. В них концентрируются ниобий, тантал, цирконий и легкие редкоземельные элементы. Кроме того, в повышенных количествах содержатся уран, торий, стронций, барий, скандий и некоторые другие. Они образуют как самостоятельные соединения, так и изоморфно входят в структуры других минералов.

Считается, что карбонатитовые магмы обогащены флюидной фазой. При понижении температуры происходит смена расплава расплав-рассолом и затем гидротермальным раствором. Поэтому не всегда удается установить границу между этими переходами (Лапин, 1980).

Часть редкоземельной и редкометалльной минерализации на многих проявлениях карбонатитов является гидротермальной. К числу примеров относятся месторождения Канганкунде, Малави (Ngwenya, 1994; Wall & Mariano, 1996), Барра до Итапирауя, Бразилия (Andrade et al., 1999) и Хибин, Россия (Zaitzev et al., 1998). Часть минералов образуется из элементов привнесенных гидротермальными растворами, другая – выделилась при рекристаллизации первичных минералов сопровождавшейся высвобождением редких и редкоземельных элементов.

Под воздействием постмагматических растворов многие минералы становятся неустойчивыми, перекристаллизовываются и очищаются от элементов-примесей. При этом происходит переотложение экстрагированных элементов с образованием новых минеральных видов, отмечается эволюция состава редкоземельных элементов (рис. 1).

На гидротермальной стадии часто образуются бастнезит, паризит, синхизит, монацит и анкилит (рис.2). Эти минералы выполняют трещины, пустоты и ассоциируют с кварцем, флюоритом, баритом, гематитом или сульфидами.

Они встречаются также в виде мелковкрапленных, поликристаллических агрегатов, замещающих более ранние минералы. Примером может служить Аршанское проявление, где бастнезит замещается паризитом и алланитом (рис. 3а).

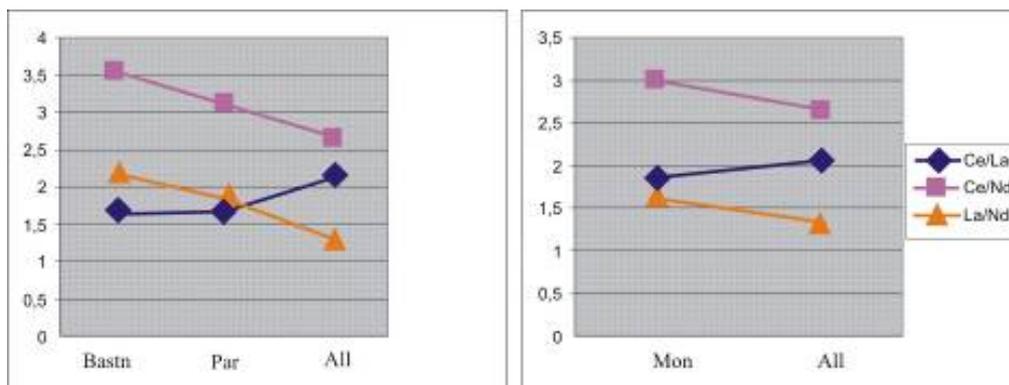


Рис. 1. Эволюция состава РЗЭ в минералах из карбонатитов Аршанского месторождения. Бастнезит (Bastn), паризит (Par), алланит (All), монацит (Mon).

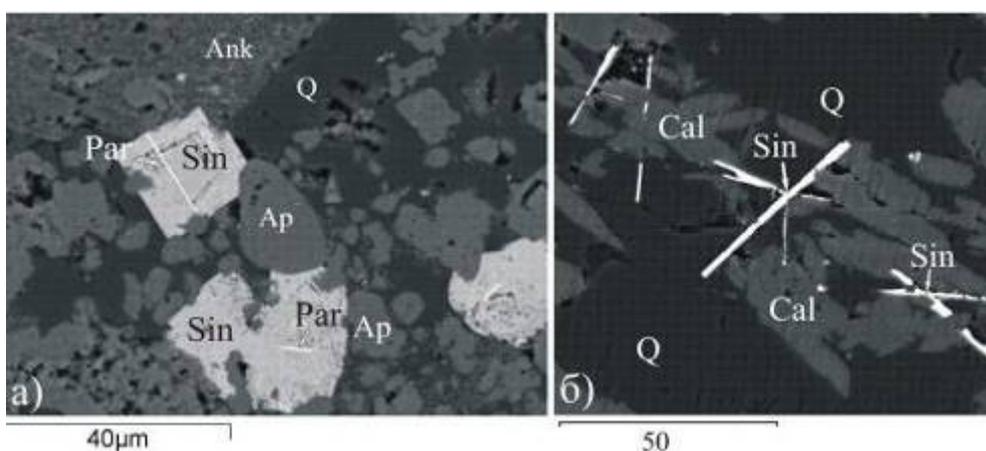


Рис. 2. Ассоциация гидротермальных минералов в карбонатитах Амба Донгар (а) и Сиривасана (б). Par – паризит, Sin – синхизит, Ap – апатит, Ank – анкерит, Q – кварц, Cal – кальцит.

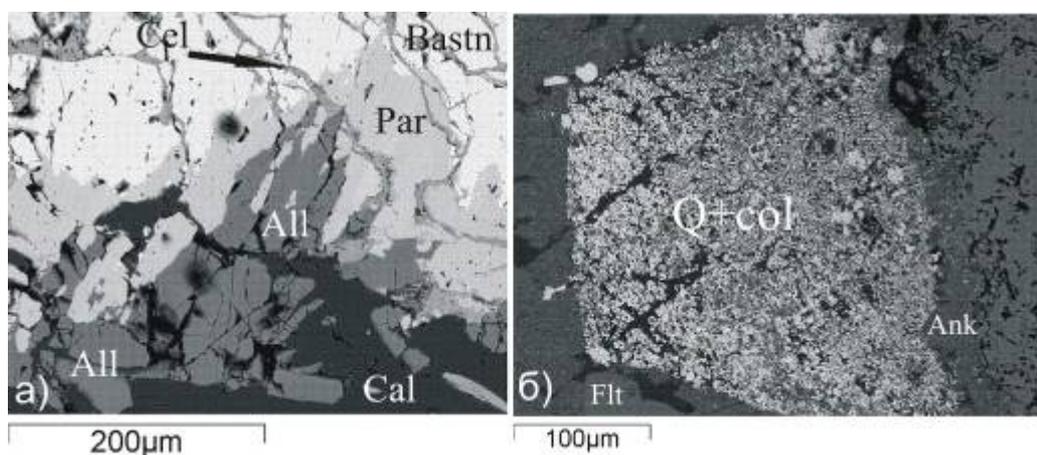


Рис. 3. а) Аршанское месторождение – прожилки целестина (Cel), рассекающие бастнезит (Bastn), частично замещенный паризитом (Par) и алланитом (All). Черное - кальцит (Cal). б) Месторождение Амба Донгар – псевдоморфоза мелкозернистого кварц-колумбитового агрегата по пирохлору: кварц (Qtz), колумбит (Col), флюорит (Flt), апатит (Ap), анкерит (Ank).

На месторождении Амба Донгар (Индия) неизменные кальциты содержат более 0,6 мас. % SrO, в то время как в измененных менее 0,01 мас. %. Более устойчив апатит, но

его края нередко корродируются. В результате этого содержание стронция и РЗЭ в этих участках понижается, а по краям зерен и по трещинкам, апатит замещается флоренситом (рис. 4). На этом же месторождении вместе с гидротермальным парагенезисом нередко встречаются псевдоморфозы колумбита с кварцем по пирохлору (рис. 3б).

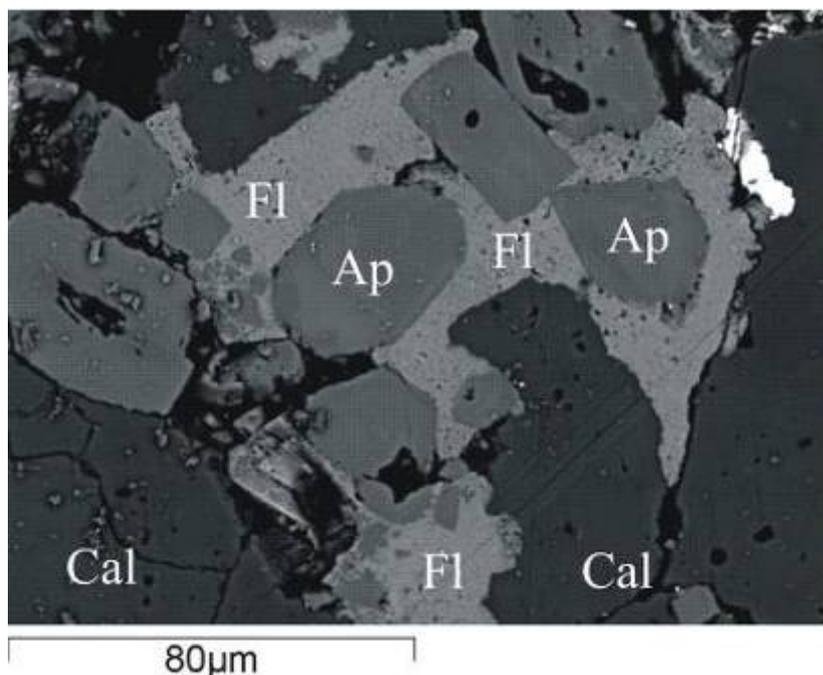


Рис. 4. Замещение апатита (Ap) флоренситом (Fl) в карбонатах на месторождении Амба Донгар, кальцит (Cal).

Часть компонентов была привнесена гидротермальными растворами. Чаще это были кремний, фтор, РЗЭ, железо и алюминий. Они вошли в состав новообразованных флоренсита, алланита, торита, кварца, флюорита (месторождения Аршан, Амба Донгар).

Результаты изотопных исследований на Аршанском месторождении (Doroshkevich et al., 2008) показали, что в преобразовании карбонатитов участвовали воды вадозового происхождения. При этом изотопный состав кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$  SMOW) в неизменных поздними процессами бастнезите (+6‰), магнетите (+0,3‰), биотите (+4,4‰) мало отличается от состава характерного для пород с мантийным источником. Минералы же гидротермального происхождения (паризит, алланит) и в том числе рекристаллизованный кальцит обогатились легким кислородом вплоть до отрицательных значений  $-4 \div -7\%$   $\delta^{18}\text{O}$ .

На Халютинском месторождении (Дорошкевич и др., 2009) в рекристаллизованных кальцитах углерод остался неизменным ( $-6\%$   $\delta^{13}\text{C}$  PDB), а кислород на 3-4‰ обогатился тяжелым изотопом ( $+14,6\%$   $\delta^{18}\text{O}$  SMOW). Кислород и углерод в гидротермальных стронцианите и кальците гетерогенны и резко отличаются от состава в карбонатных минералах из карбонатитов. При этом углерод обогащен легким изотопом (кальцит – -

9,5‰, стронцианит – -6,3‰), а кислород – тяжелым (кальцит – 17,4‰, стронцианит – 14,8‰).

*Литература:*

Дорошкевич А.Г., Рипп Г.С. Изотопная характеристика пород Халютинского карбонатитового комплекса (Западное Забайкалье) // Геохимия.-2009.-№10.

Лалин А.В. Проблема карбонатитов в свете современных экспериментальных и геологических данных // Рудная геохимия и геология магматогенных месторождений.-М: Наука.-1980.-С.62-79.

Andrade F.R.D., Moller P., Luders V., Dulski P., Gilg H.A. Hydrothermal rare earth elements mineralization in the Barra do Itapiraua carbonatite, southern Brazil: behaviour of selected trace elements and stable isotopes (C, O) // Chemical Geology.-1999.-Vol.155.-P.91-113.

Doroshkevich A. G., Ripp G.S., Viladkar S.G., Vladykin N.V. The Arshan REE carbonatites, southwestern Transbaikalia, Russia: mineralogy, paragenesis and evolution // The Canadian Mineralogist.-2008.-Vol.46.-P.807-823.

Ngwenya B.T. Hydrothermal rare earth mineralization of the Tundulu Complex, Malawi: processes at the fluid/rock interface // Geochim. Cosmochim. Acta.-1994.-Vol. 58.-P.2061-2072.

Viladkar S.G. Geology of the carbonatite-alkalic diatreme of Amba Dongar, Gujarat //GMDC Sci. and Research Centre Ahmedabad.-1996.-P.1-74.

Wall F, Mariano A.N. Rare earth minerals in carbonatites: a discussion centred on the Kangankunde Carbonatite, Malawi // In Rare earth minerals: Chemistry, origin and ore deposit.-London: Chapman & Hall.-1996.-P.193-225.

Zaitsev A.N., Wall F., Le Bas M.J. REE-Sr-Ba minerals from the Khibina carbonatites, Kola Peninsula, Russia: their mineralogy, paragenesis and evolution // Mineralogical Magazine.-1998.-Vol.62.-N2.-P.225-250.

# ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ МЕТАСОМАТОЗА В КОНТАКТАХ ДОЛЕРИТОВ С КАРБОНАТНО-СОЛЕНОСНЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ ЧЕХЛА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Быкова В.Г.

*Институт геологии и минералогии СО РАН,  
ул. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090, [valya1987@ngs.ru](mailto:valya1987@ngs.ru)*

Внедрение пермо-триасовых траппов в неметаморфизованный чехол Сибирской платформы сопровождалось формированием крупномасштабных флюидных рудно-магматических систем, образованием многочисленных рудных месторождений. Наиболее активно метасоматические процессы проявились в контактах долеритов с карбонатно-соленосными свитами. Здесь распространены минеральные ассоциации скарнов и сопряженных с ними руд черных, цветных и благородных металлов, неметаллического сырья (Мазуров и др., 2007). Цель данной работы – реконструкция динамики минералообразования и флюидного режима на контактах долеритов с доломитами, известняками и каменной солью с помощью методов численного моделирования.

Решение задачи выполнялось с помощью программного комплекса Селектор-Windows (Чудненко, Карпов, 2004). Моделирование производилось по схеме многорезервуарной динамической модели проточного реактора с учетом фактора времени, который задавался 50-ю временными шагами. Нами была взята следующая схема описания контакта долерита с карбонатно-солевым разрезом. Рассматривается цепочка проточных реакторов. Из внешней среды поступает флюид, который проходит через первый резервуар, представленный долеритом. Далее он проходит через реакторы, состоящие из доломита и галита, а затем из кальцита и галита. Предполагается, что система содержит существенно безводный флюид до температуры 400°C, далее рассматриваем систему с флюидом, содержащим раствор и газовую фазу. В качестве породы, через которую проходил рудообразующий существенно безводный флюид, насыщаясь петрогенными компонентами, был взят контаминированный долерит следующего состава (мас. %) - 47,2 SiO<sub>2</sub>; 2,25 TiO<sub>2</sub>; 12,74 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,07 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11,74 FeO; 0,24 MnO; 5,47 MgO; 10,75 CaO; 3,4 Na<sub>2</sub>O; 0,71 K<sub>2</sub>O; 0,22 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Состав флюида в источнике для системы с существенно безводным флюидом принимается постоянным и определяется составом следующих газовых фаз (моль): 1 CO<sub>2</sub>; 0,1 CO; 1 CH<sub>4</sub>; 0,01 N<sub>2</sub>; 0,1 H<sub>2</sub>O; 0,1 H<sub>2</sub>S; 0,01 HCl; 0,01 HF. Давление принимается постоянным (1 кбар), а

температура равномерно изменяется от 1040 °С в источнике (внешний резервуар) до 400 °С в последнем 22 резервуаре (шаг по температуре 30 °С).

При рассмотрении системы с флюидом, содержащим раствор и газовую фазу, используются результаты моделирования системы с существенно безводным флюидом, а именно сведения о флюиде и породе для последнего резервуара 50-го временного промежутка (табл. 2). Состав флюида (моль): 1,39482 CO<sub>2</sub>; 0,00052 CO; 0,08668 CH<sub>4</sub>; 0,00617 N<sub>2</sub>; 0,12415 H<sub>2</sub>S. Состав породы (моль): 0,00004 Si; 0,0000044 Al; 0,00162 Fe; 0,19955 Mg; 0,0000014 Ti; 0,59347 Ca; 0,08661 Na; 0,00141 K. Температура равномерно изменяется от 400 °С для первого резервуара до 100 °С в последнем 30 резервуаре.

Физико-химическое моделирование гетерофазных равновесий в условиях массопереноса в указанном диапазоне температур при постоянном давлении показало, что главными факторами минеральных равновесий являются состав долерита, равновесный газовый состав, соотношение газов во флюиде. В составе метасоматической колонки для системы с существенно безводным флюидом возможно выделение некоторой температурной зональности: 1) 1040-860 °С – форстерит, магнетит, герцинит, монтичеллит, титанит, ильменит, магнезиоферрит; 2) 830-530 °С – форстерит, магнетит, гейкилит, флогопит, магнезиоферрит, периклаз, шпинель, галит; 3) 500-400 °С – флогопит, галит, шпинель, рутил (рис. 1). Температурные ступени в целом соответствуют известным оценкам по экспериментальным данным и природным наблюдениям (Мазуров и др., 2007). Результаты моделирования системы с существенно безводным флюидом показывают последовательную смену титаносодержащих минералов (от титанита для высоких температур, сменяющегося последовательно ильменитом, гейкилитом до рутила в последних резервуарах), разнообразие минералов группы шпинели, находящихся в интервале температур 1000-700 °С. Также получены результаты по термодинамическим условиям образования флогопита (T=710 °С), галита (770 °С) для данной системы, определено место монтичеллита (T=950-830 °С) в парагенезисах магнезиальных скарнов.

При рассмотрении системы с флюидом, содержащим раствор и газовую фазу, наблюдаем появление серпентина при температуре 300 °С, также можно проследить замещение гейкилита рутилом, проявленное в интервале температур 270-250 °С (рис. 2).

Распределение газовых фаз по резервуарам для системы с безводным флюидом существенно отличается от такового для системы с флюидом, содержащим раствор и газовую фазу. В первом случае газовые фазы динамично варьируют по содержанию, тем самым, способствуя осаждению различных минералов (рис. 3 А). В системе с флюидом,

содержащим раствор и газовую фазу, наблюдается резкое одновременное уменьшение количества воды в системе и увеличение содержания метана при 370°C (рис. 3 Б).

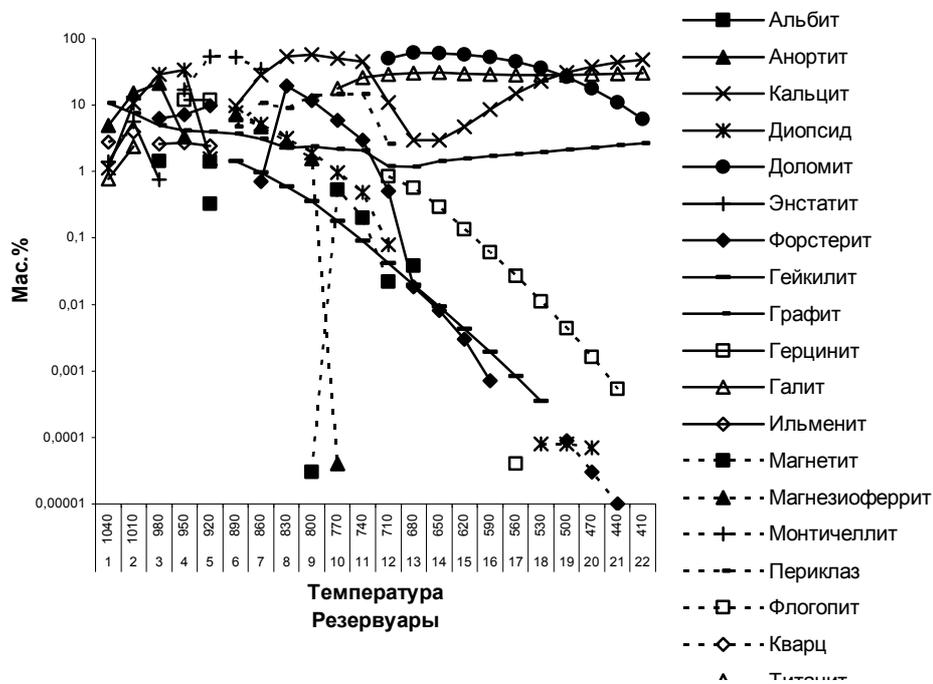


Рис. 1. Распределение минеральных фаз по резервуарам для системы с существенно безводным флюидом.

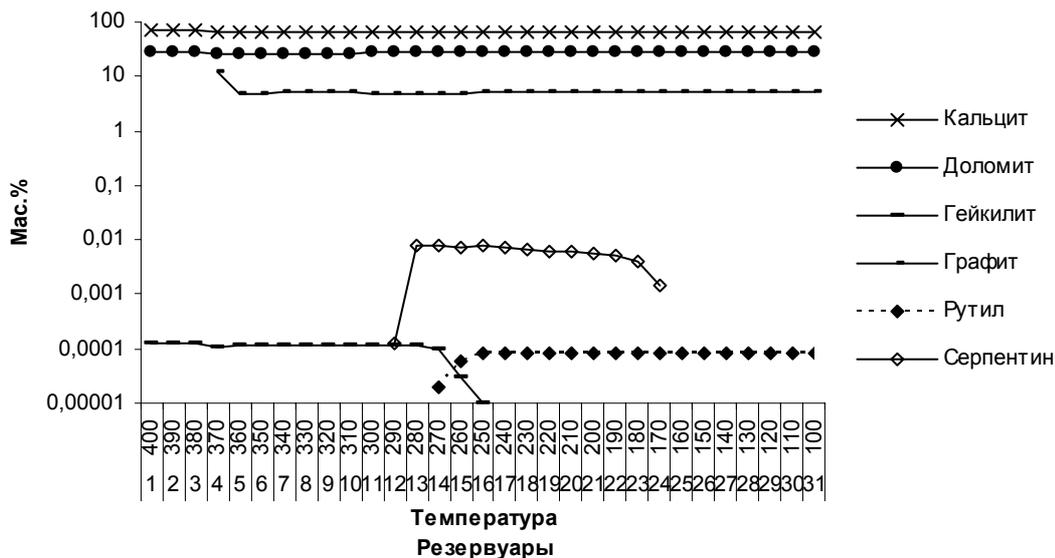


Рис. 2. Распределение минеральных фаз по резервуарам для системы с флюидом, содержащим раствор и газовую фазу.

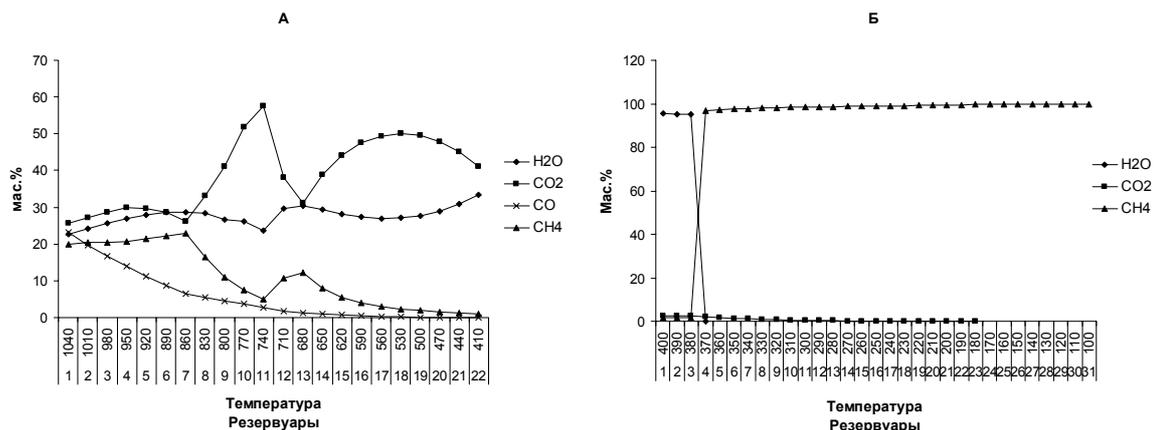


Рис. 3. Распределение газовых фаз по резервуарам для системы с существенно безводным флюидом (А) и для системы с флюидом, содержащим раствор и газовую фазу (Б).

### Литература:

Мазуров М.П., Гришина С.Н., Истомина В.Е., Титов А.Т. Метасоматизм и рудообразование в контактах долеритов с соленосными отложениями чехла юга Сибирской платформы // Геология рудных месторождений.-2007.-Т.49.-№4.-С.306-320.

Чудненко К.В., Карпов И.К. Селектор-Windows – программное средство расчета химических равновесий минимизацией термодинамических потенциалов. Краткая инструкция.-2004.

Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач // Автореф. дисс. докт. физ.-мат. наук.-2007.

# КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ РТУТИ И МЕДИ В РОССЫПНОМ ЗОЛОТЕ БАССЕЙНА СРЕДНЕГО ТЕЧЕНИЯ Р. АНАБАР ОТ ПРОБНОСТИ

Герасимов Б. Б.

*Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН,  
пр. Ленина 39, Якутск, 677980, [Bgerasimov@yandex.ru](mailto:Bgerasimov@yandex.ru)*

Типоморфное значение элементов-примесей в золоте определяется как показатель физико-химических условий рудоотложения и региональной геохимической обстановки. Исследователями также доказано существование преемственности состава элементов-примесей коренного и россыпного золота (Николаева Л. А и др., 2003). В связи с этим, изучение особенностей концентрации элементов-примесей в россыпном золоте, позволяет предположить условия образования коренных источников золота.

В настоящем сообщении приводятся результаты анализа взаимосвязи содержаний примесей Hg и Cu и пробности золота из руслового аллювия р. Маят – правого притока р. Анабар и р. Моргогор – левого притока р. Эбелях (правый приток р. Анабар). Химический состав золота определялся (более 300 определений) на микрозондовом анализаторе «Самбах-Микро» в лаборатории физико-химических методов анализа ИГАБМ СО РАН (аналитики: Н.В.Лескова, Л.М.Попова и Н.В. Христофорова). Предел обнаружения содержания элементов-примесей – 0,1%.

Россыпное золото *р. Маят* имеет весьма высокую (951-1000 ‰) – 54,5 %, высокую (900-950 ‰) – 9 %, среднюю (800-899 ‰) – 21 %, относительно низкую (700-799 ‰) – 10,5 % и низкую пробность (600-699 ‰) – 5 %. Следует отметить, что пробность золота различается по фракциям. Золото размером менее 0,5 мм имеет в основном высокую пробность (900-1000 ‰) – до 80 %. Фракция более 0,5 мм представлено главным образом средне (800-899 ‰) и низкопробным золотом (600-799 ‰) – более 60 %. В золоте кроме серебра обнаружены примеси Hg – до 3,5 % и Cu – до 1,5 % (рис. 1). Hg присутствует в 50 %, а Cu в 25 % от всех проанализированных золотин. При этом установлено, что подавляющее большинство золота содержит Hg на уровне 0,1-0,4 %, а Cu 0,1-0,2 %. Россыпное золото *реч. Моргогор* имеет весьма высокую (951-1000 ‰) – 26%, высокую (900-950 ‰) – 14 %, среднюю (800-899 ‰) – 30 %, относительно низкую (700-799 ‰) – 25 % и низкую пробность (600-699‰) – 5 %. В нем из элементов-примесей установлены Hg и Cu. Содержание Hg колеблется от 0,1 до 3 %, а Cu от 0,1 до 0,6 % (рис.

1). При этом микропримесь Hg выявлена в 37 % от общего количества исследованных золотин, а Cu – в 20 %.

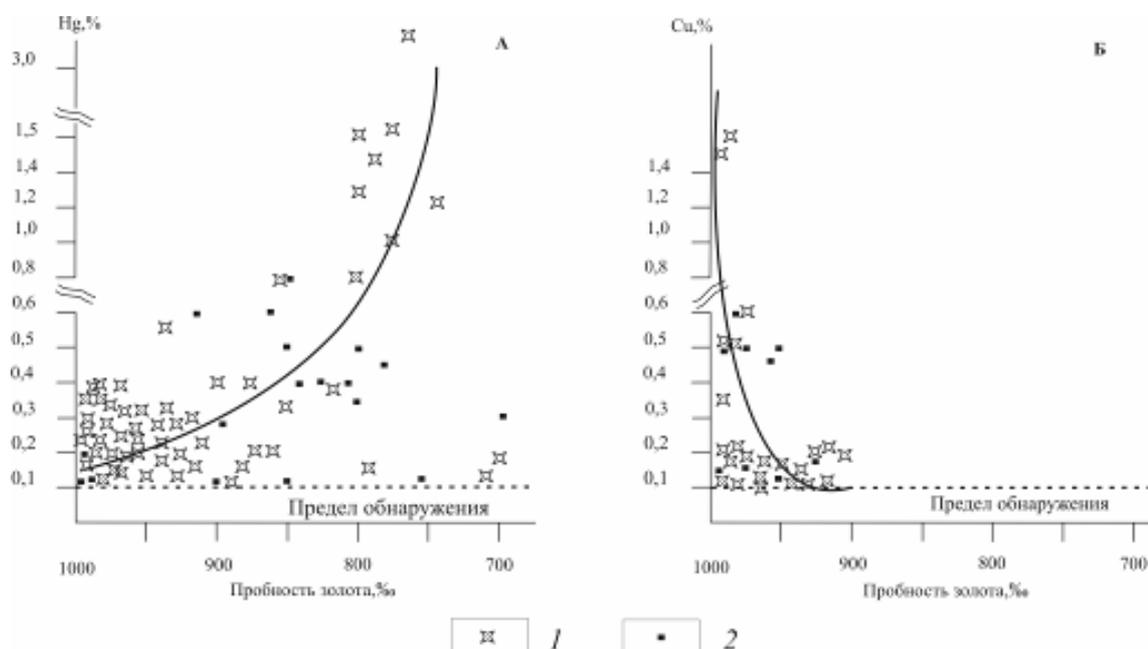


Рис. 1. Зависимость содержаний примеси Hg (А) и Cu (Б) от пробности золота: 1 – реч. Маят, 2 – реч. Моргогор.

В результате анализа характера распределения содержаний микропримесей в золоте исследованных водотоков установлено, что содержание Hg и Cu зависит от пробности золота (рис. 1). В высокопробных золотилах концентрация Hg в основном находится лишь на уровне 0,1-0,4 % (95%), более высокие содержание отмечаются редко. Существенно увеличивается частота встречаемости повышенного количества Hg в среднепробном и относительно низкопробном золоте. Например, 30 % среднепробного золота содержит Hg в интервале от 0,4 до 1 %, а 15 % золота имеет содержание Hg более 1 %. Максимальное содержание Hg – более 3 % выявлено в относительно низкопробном золоте. Следовательно, наблюдается обратная корреляция содержаний Hg с пробностью золота – чем ниже пробность золота, тем выше в нем содержание Hg (рис. 1). В.П. Самусиковым (2006) на примере золотоносных месторождений Восточной Якутии показана отчетливая закономерность: содержание Hg в золоте увеличивается с уменьшением глубины рудообразования. По данным В.А. Буряка (1998) Hg легко возгоняется, даже находясь в качестве микропримеси в составе золота, при наложенных термальных и тектонических воздействиях, а также в результате процессов метаморфизма. Именно поэтому, повышенное содержание Hg характерно в основном для самородного золота верхних горизонтов молодых золоторудных месторождений, нежели для древних глубинных руд (Буряк, Бакулин, 1998). Такая же закономерность ранее

установлена Н.В. Петровской (1973). По ее данным примесь Hg и изменчивость пробности характерна для золота малоглубинных мезо-кайнозойских месторождений. Это закономерность объясняется тем, что основным фактором, определяющим содержание элементов-примесей в золоте, является степень пересыщения рудоносных растворов золотом в момент его кристаллизации (Самусиков, 1983). По представлению В.П. Самусикова (1983) в глубинных месторождениях рудоотложение происходит из слабо пересыщенных растворов, а в малоглубинных – из сильно пересыщенных растворов. В связи с этим, золото малоглубинных месторождений является более серебристым, т.е. низкопробным, и в нем отмечается повышенное содержание примеси ртути (Самусиков, 1983, 2006). Таким образом, обнаружение низко- и среднепробного золота с повышенным содержанием Hg, свидетельствует о малоглубинной обстановке формирования рудопроявлений.

Анализ содержаний примеси Cu в золоте показывает совершенно противоположную тенденцию. Обнаружено, что Cu характерна только для золота с высокой пробностью > 900 ‰, а в средне- и относительно низкопробном золоте с высоким содержанием Hg примесь Cu отсутствует. Золото с содержанием Cu в количестве 0,1-0,2 % составляет 63 % от всего медьсодержащего золота. Содержание Cu от 0,4 до 1 % имеет 27 % золота, а в 10 % золотин Cu составляет 1-1,5 %. Установлено, что наиболее высокие содержания примеси Cu характерны для весьма высокопробного золота (рис. 1). Таким образом, содержание Cu увеличивается по мере увеличения пробности золота, т.е. наблюдается прямая корреляция между пробностью золота и концентрацией в нем Cu. Аналогичная корреляционная зависимость выявлена В.П. Самусиковым на золоторудных месторождениях Яно-Колымского пояса (Самусиков, 1983). Им же отмечается тенденция уменьшения содержаний Cu при переходе от глубинных к среднеглубинным месторождениям. По его предположению, в районах, где отсутствует медная минерализация, это тенденция должна сохраняться и при переходе к близповерхностным месторождениям. Противоположное поведение примесей Hg и Cu объясняется различной зависимостью этих элементов от степени пересыщения растворов, при которой идет кристаллизация золота, поскольку у Hg коэффициент распределения по отношению к золоту меньше единицы, а у Cu – больше единицы. Золото глубинных месторождений, где рудоотложение происходит из слабо пересыщенных растворов, должно быть менее серебристым (т.е. высокопробным) и с более повышенным содержанием Cu (Самусиков, 1983, 2006). Однако И.П. Ланцев с соавторами (1971) приводят следующие данные относительно преобладающих содержаний примеси Cu в золоте из месторождений

определенных рудных формаций: больших глубин – 0,03 %, среднеглубинных – 0,006-0,04 % и малоглубинных – 0,01-0,2 %. При этом исследователи указывают на региональные различия концентрации Си в золоте, зависящей от геохимических особенностей регионов, для которых характерно развитие медной минерализации (Ланцев и др., 1971). По представлению В.А. Буряка, наиболее высокими содержаниями Си характеризуется золото месторождений, развитых среди осадочных и магматических пород с повышенным содержанием Си. Повышенную примесь Си имеет золото золото-медных, золото-медно-никелевых и скарновых медьсодержащих золоторудных месторождений (Буряк, Бакулин, 1998). По данным Н.В. Петровской (1973) частота встречаемости примеси Си в золоте глубинных месторождений – 93,7 %, среднеглубинных – 88,2 % и малоглубинных – до 100 %, что позволило ей отнести Си к «сквозным» элементам. Содержания Си свыше 1 % обнаружены главным образом в золоте среднеглубинных месторождений. К медистой разновидности относится золото с примесью Си до 20 %, которая наиболее характерна для месторождений существенно-сульфидного ряда формаций (Петровская, 1973). Из вышеизложенного следует, что в поведении примеси Си в золоте различных рудных формаций нет какой-либо закономерности. Очевидно, что содержание Си в самородном золоте определяется совокупностью многих факторов. Несомненно, эта проблема требует дальнейших исследований.

#### *Литература:*

- Буряк В.А., Бакулин Ю.И. Металлогения золота // Владивосток: Дальнаука.-1998.-403 с.
- Ланцев И.П., Николаева Л.А., Бадалова Р.П., Денисова Л.Н. К вопросу о распределении элементов-примесей в самородном золоте из различных месторождений // Тр. ЦНИГРИ.-1971.-Ч 1.-Вып.96.-С.130-137.
- Николаева Л. А., Гаврилов А. М., Некрасова А. Н., Яблокова С. В., Шатилова Л. В. Атлас самородного золота рудных и россыпных месторождений России // М.: ЦНИГРИ.-2003.-184 с.
- Петровская Н. В. Самородное золото // Москва: Наука.-1973.-347 с.
- Самусиков В.П. Петрова Н.И. Корреляционная зависимость содержаний серебра, сурьмы и меди в самородном золоте (на примере месторождений Яно-Колымского пояса) // Типоморфные особенности рудных минералов эндогенных образований Якутии. Якутск: ЯФ СО АН СССР.-1983.-С.39-53.
- Самусиков В.П. Особенности концентрации ртути в самородном золоте // Рудогенез и металлогения востока Азии. Якутск.-2006.-С.162-164.

## ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В РОССЫПНОМ ЗОЛОТЕ БАССЕЙНА СРЕДНЕЙ ЛЕНЫ

Глушкова Е. Г., Никифорова З. С.

*Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН,  
пр. Ленина, 39, Якутск, 677890, [anastasiy-9@yandex.ru](mailto:anastasiy-9@yandex.ru)*

Данные о химическом составе россыпного золота являются основой представлений о коренных источниках золота. Распространенность и степень концентраций основных примесей в золоте (Ag, Cu, Hg) зависит от формационной принадлежности источников (Петровская, 1973; Николаева и др., 2003; Самусиков, 2003). Следовательно, анализ химического состава россыпного золота бассейна средней Лены позволяет определять типы коренных источников и их глубину оруденения.

Территория исследований охватывает краевую часть Байкало-Патомского складчато-надвигового пояса (в т.ч. Уринский антиклинорий). По данным Ю.П. Казакевич и др. (1971) и Л.А. Николаевой и др. (2003) золотоносность Ленского района связана с золото-кварцевыми жилами и с зонами сульфидной вкрапленности. Россыпное золото из кварцевых жил (догалдынский тип) имеет высокую пробность (>900) с содержанием Ag не более 10 %. Золото аллювиальных россыпей из сульфидизированных пород (хомолхинский тип) характеризуется средней пробностью (830-840). Содержание Ag в нем составляет 15-20 %, а Cu 0,01-0,03 %.

Состав россыпного золота изучался в отдельных золотилах из 44 россыпных проявлений бассейна средней Лены от устья р. Витим до устья р. Синяя (на протяжении 1200 км), в т.ч. рек Токко и Торго. При анализе химического состава золота выявлялись количественные взаимоотношения примесей Ag, Cu и Hg. Определения проводились микрозондовым анализом центральных и краевых частей золотинок. В расчет принимались результаты замеров только реликтов первичного золота. В исследуемом районе преобладает золото высокой пробности (900-998), как и в районах распространения глубинных месторождений (Ленский район). Наряду с этим, в россыпных проявлениях выявлено до 20 % золота средней пробности (800-850), которое характерно для среднеглубинных месторождений Алданского района. Обнаружение на локальных объектах россыпного золота с пробой 600-700 указывает на развитие малоглубинного оруденения (эпитермальный тип).

Серебро. Примесь Ag в россыпном золоте широко варьирует от 0,01 до 41,87 % (рис. 1). Установлено, что содержание Ag в весьма высокопробном (900-951) золоте обычно составляет 1,7 % (от 0,01 до 4,89 %), а в высокопробном (900-950) – 6,2 % (от 4,95 до 9,48 %), что свойственно для золота глубинных рудопроявлений Ленского района. В среднепробном золоте (800-899) выявлено содержание Ag от 8,53 до 18,41 %, как и в россыпном золоте Ленского района и Центрального Алдана. Примесь Ag в относительно низкопробном золоте (700-799) составляет 24,1 % (от 19,03 до 28,39 %) и низкопробном (600-699) – около 33,3 % (от 30,2 до 36,59 %), что соответствует золоту месторождений малых глубин (Центральный Алдан). Следует отметить, что высокосеребристое (<600) золото с содержанием Ag до 41,87 % обнаружено только в аллювии рек Намана, Токко и Каменка. В целом, в данном районе преобладает россыпное золото с низким содержанием Ag (1,7-6,2 %).

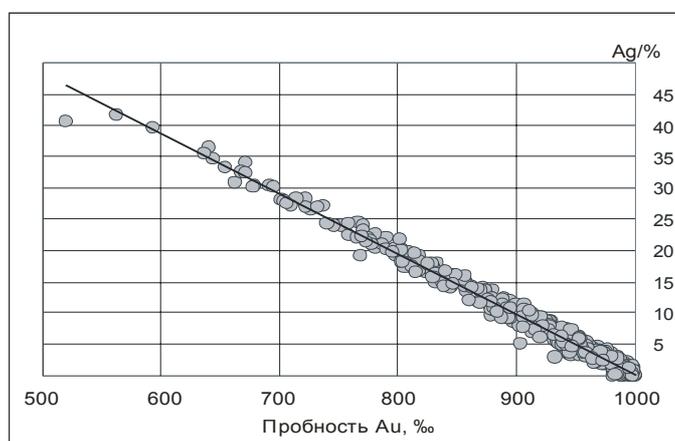


Рис. 1. Диаграмма зависимости распределения Ag от пробности россыпного золота (N опр 480)

Медь. В россыпном золоте примесь меди не выявлена в 37 % золотинок. Содержание Cu от 0,01 до 0,2 % выявлены в 60 % золота, и лишь в 3 % обнаружены повышенные содержания Cu 0,3-4,6 % (рис. 2, А). Установлено, что в россыпном золоте низкой пробности (<800) содержание Cu не превышает 0,1 %, а в высокопробном (900-998) наблюдается увеличение Cu > 0,3 % (табл. 1). Примеси Cu свыше 1 % (от 1,05 до 1,69 %) обнаружены лишь в единичных золотинок средней и высокой пробности из россыпей проявления р. Токко. Максимальное содержание Cu<sub>max</sub> 4,6 % выявлено в высокопробном золоте из аллювия р. Лена, в 3 км выше устья р. Витим. Приведенные результаты позволяют выявить слабую прямую корреляционную зависимость содержания Cu от пробности золота: высокопробное отличается наиболее высокими концентрациями Cu (0,3-4,6 %), в среднепробном золоте Cu присутствует от 0,07 до 0,11 %, а в

низкопробном золоте Cu не выявлена. Полученные результаты подтверждают данные В.П. Самусикова (2003), что содержание Cu уменьшается при переходе от глубинных к близповерхностным месторождениям.

Ртуть. Содержание Hg в изученном золоте не превышает 0,1 % (рис. 2 Б). Обычный уровень ее содержания 0-0,05 % (95 % от всего количества анализов). Повышенные содержания Hg (0,3-6 %) выявлены лишь в золоте средней и низкой пробы из россыпей р. Токко, Хамра и в районе Уринского антиклинория – рек Лена (п. Батамай), Джерба, Каменка и Бол. Патом (табл. 2). На этих же объектах обнаружены единичные знаки высокопробного золота с нехарактерным содержанием Hg 0,3-1,6 % (в среднем 1 %). К тому же, в россыпных проявлениях рек Каменка и Бол. Патом преобладает до 40 % губчатого золота низкой и средней пробы (600-899 ‰) с повышенным содержанием Hg 1,39-2,34 %. Данные водотоки дре-нируют зоны глубинных долгоживущих разломов, с развитой по ним близповерхностной золоторудной минерализацией, вероятно мезозойского возраста.

Таблица 1. Состав россыпного золота с повышенным содержанием меди

№	№ Пр.	Объекты	Морфология	Пробн. ‰	Au	Элементы примеси, мас %		
						Ag	Cu	Hg
1	238	Р.Лена, 16 км выше устья р. Витим	Чешуйч.	935	94,29	7,04	0,5	0,04
2	224	Р.Лена, 3 км выше устья р. Витим	Комковид.	935	93,25	2,98	<b>4,6</b>	0,12
3	9	Устье р. Пилка	Чешуйч.	976	99,43	0,86	0,23	0,02
4	36	Р. Лена, п. Ярославский	Чешуйч.	849	87,71	12,7	0,29	0,07
5	16		Чешуйч.	934	95	4,4	0,53	0
6	73	Р. Хамра	Чешуйч.	978	99,77	0,31	0,31	0
7	118	Р.Бол. Контайка	Чешуйч.	936	94,67	3,71	0,44	0
8	86	Р. Лена, п. Батамай	Чешуйч.	981	99,62	1,29	0,46	0,02
9	132	Р.Джерба	Чешуйч.	942	95,86	3,16	<b>0,89</b>	0,06
10	186	Р.Каменка	Чешуйч.	921	93,9	4,94	0,46	0
11	187		Чешуйч.	951	96,41	3,67	0,32	0,04
12	24	Р.Кубалах (р.Олекма)	Пластинч.	973	98,6	1,31	0,32	<b>0</b>
13	22	р.Мелике (р.Чара)	Чешуйч.	964	97,96	3,18	<b>0,62</b>	0
14	59/1	Р.Токко	Пластинч.	865	88,35	10,2	<b>1,05</b>	0,11
15	59-2	Р.Токко	Пластинч.	933	96,46	2,05	<b>1,69</b>	0,4

Таким образом, россыпная золотоносность бассейна средней Лены сформирована в основном за счет глубинных малосульфидных золото-кварцевых руд с высокопробным золотом (Ag 0,01-9,48 % и Cu 0,01-0,9 %), а также средне-пробным золотом средних глубин (Ag 8,53-18,41 % и Cu 0,1-0,8 %) при локальном влиянии эпitherмального

оруденения с золотом низкой пробыности (с высоким содержанием Ag до 40 % и Hg до 3,61 % и отсутствием Cu).

Обобщение полученных данных по химическим особенностям состава россыпного золота бассейна средней Лены позволяют сделать заключение, что выявление на локальных участках бассейна средней Лены (Уринский антиклинорий и бассейн р. Токко) среднепробного и низкопробного золота, наряду с высокопробным золотом, указывает на длительное существование рудоподводящих каналов и многостадийность оруденения – от глубинного, среднеглубинного до эпитермального.

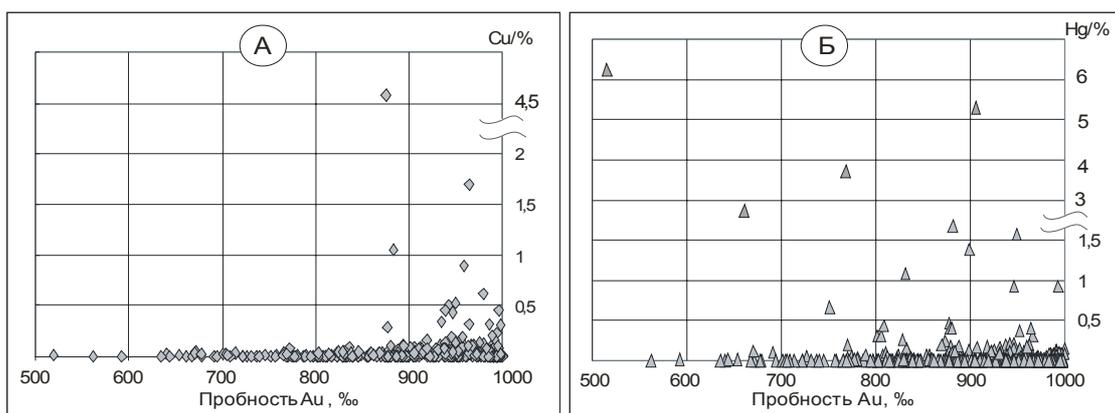


Рис. 2. Диаграммы зависимости распределения Cu (А) и Hg (Б) от пробыности россыпного золота (N опр 480)

Таблица 2. Состав россыпного золота с повышенным содержанием ртути

№	№ Пр.	Объекты	Морфология	Пробн. ,‰	Au	Элементы примеси, %		
						Ag	Cu	Hg
1	248	Р.Лена, 16 км выше устья р.Витим	Комковид.	739	75,17	24,12	0	0,67
2	33	Р.Хамра	Чешуйч.	892	90,22	5,16	0,03	<b>5,2</b>
3	46		Чешуйч.	912	94,68	5,45	0	0,93
4	71		Чешуйч.	867	88,14	10	0,01	<b>1,67</b>
5	122	Р.Бол.Контайка	Чешуйч.	867	87,8	9,76	0	0,46
6	91	Р.Лена, п. Батамай	Чешуйч.	750	76,79	19,24	0	<b>3,61</b>
7	126	Р.Джерба	Комковид.	853	87,33	13,81	0	0,24
8	136		Пластинч.	949	96,68	4,12	0,07	0,3
9	162	Р.Каменка	губчатая	860	88,1	10,44	0	0,41
10	193	Р.Бол.Патом	губчатая	885	89,95	10,62	0	<b>1,39</b>
11	196		губчатая	650	66,15	31	0	<b>2,34</b>
12	199		Пластинч.	931	94,96	4,53	0,14	<b>1,57</b>
13	209		Чешуйч.	792	80,89	19,77	0	0,43
14	59/3	Р.Токко	Пластинч.	945	95,26	5,99	0,06	0,38
15	59/2	Р.Токко	Пластинч.	501	<b>51,94</b>	<b>40,6</b>	0,01	<b>6,2</b>
16	59/1	Р.Токко	Руд.обл.	824	83,14	16,41	0,02	<b>1,08</b>

*Литература:*

Казакевич Ю.П., Шер С.Д., Жаднова Т.П. и др. Ленский золотоносный район // Недра.-1971.-с.164.

Николаева Л.А., Гаврилов А.М., Некрасова А.Н. и др. Атлас самородного золота рудных и россыпных месторождений России. – М.: ЦНИГРИ.-2003.-184 с.

Петровская Н.В. Самородное золото. – М.: Наука.-1973.-347 с.

Самусиков В.П. Элементы-примеси в самородном золоте – критерии определения формационной принадлежности золоторудных месторождений // Доклады РАН.-2003.-Т.391.-№1.-С.99-103.

# ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА ЗОЛОТО-СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ В ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ТОЛЩАХ ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА

Колесникова М.К.

*Институт геологии и минералогии СО РАН,  
пр. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090, [kolesnikova@gorodok.net](mailto:kolesnikova@gorodok.net)*

Золоторудные месторождения Восточного Казахстана располагаются в пределах Западно-Калбинского золотоносного пояса, сложенного прибрежно-морскими углеродисто-терригенными породами карбона. Пояс протягивается в СЗ направлении на расстояние 800 км и имеет мощность от 30 до 100 км. В его пределах выделяется два основных генетических типа месторождений – золото-кварцевожильные и золото-малосульфидные минерализованных зон. Устанавливаются литологический, магматический и структурный контроль оруденения. Нами рассматриваются золото-сульфидные месторождения минерализованных зон Суздальское и Джерек, расположенные в северо-западной части пояса в районе Семипалатинского Прииртышья, и месторождение Большевик, расположенное в 160 км юго-восточнее в пределах Бакырчикского рудного района. Основные сведения о геологии и характере минерализации месторождений приведены в ряде работ (Бегаев, Степаненко, 1995; Щерба и др., 2001; Нарсеев, 2002; Колесникова и др., 2009; Kovalev et al., 2009).

**Суздальское месторождение** приурочено к зоне сочленения Горностаевского глубинного разлома северо-западного простирания и Суздальского разлома северо-восточного простирания. На севере оно ограничивается Семейтауской вулканоплутонической структурой раннемезозойского возраста. Оруденение залегает в углеродистых существенно карбонатных породах аркалыкской свиты и углеродистых песчано-сланцевыми породах серпуховского яруса раннего карбона. На месторождении выделяется 4 минерализованные зоны, заключающие линзовидные рудные тела, выделяемые только по данным опробования. Содержание золота в рудах варьирует от 1,5 до 106 г/т, при средних содержаниях 6,4-16,2 г/т. Первичные руды относятся к вкрапленному малосульфидному типу с содержанием сульфидов от 0,5 до 10-15 %. По характеру минерализации и структурно-текстурным особенностям на месторождении выделяются: ранняя продуктивная тонковкрапленная пирит-арсенопиритовая минерализация с невидимым золотом в углеродистых терригенных породах, поздняя продуктивная золото-полисульфидная минерализация в прокварцованных

брекчированных карбонатных породах и наложенная гнездово-прожилковая сурьмяная минерализация.

Основные рудные минералы представлены пиритом и арсенопиритом. Из второстепенных минералов встречаются пирротин, марказит, высокожелезистый сфалерит, галенит, халькопирит, блеклая руда, антимонит, бертьерит, самородная сурьма, ульманнит, никелин, виллиамит, ауристибит, рутил и анатаз. Нерудные минералы представлены кварцем, карбонатом, серицитом и хлоритом, реже баритом и апатитом. Золото в рудах до 92 % представлено в свободной форме в ассоциации с сульфидами, кварцем, слюдами и карбонатом в различной степени окварцованных и минерализованных породах, и в так называемой невидимой форме в сульфидах, преимущественно в арсенопирите и менее в пирите.

Содержание золота в наиболее продуктивном типе окварцованных минерализованных брекчий достигает сотни г/т. Основная масса золота отвечает весьма высокопробным и высокопробным разностям (930-980 ‰). Вместе с тем, в приповерхностных зонах месторождения встречается более низкопробное золото с содержанием серебра до 15-25 мас. %. Главным носителем невидимого золота является арсенопирит раннего продуктивного этапа. На месторождении устанавливается две морфологические разности арсенопирита – ранний игольчатый высокозолотоносный и поздний слабозолотоносный уплощенный таблитчатый. По данным атомно-абсорбционного анализа мономинеральных проб содержание золота в игольчатом арсенопирите варьирует от 288 до 830 г/т. По данным микронзондового анализа содержание его в отдельных зернах достигает 0,54 мас. %. Распределение по площади зерен неравномерное. Таблитчатый арсенопирит характеризуется низкими содержаниями золота (десятки г/т), ассоциирует со свободным золотом или содержит его микровкрапления и отличается от игольчатого арсенопирита повышенными содержаниями сурьмы, никеля и кобальта.

**Месторождение Жерек** располагается в южной части золотоносной Мукурской зоны разломов северо-западного направления. Оруденение приурочено к углеродистым терригенным породам нижнего карбона. Рудные залежи пространственно ассоциируют с интрузивными телами плагиогранит-порфиоров. Золото-сульфидная минерализация приурочена к зонам смятия, дробления и гидротермального изменения. Оруденение представлено преимущественно вкрапленным и тонкопрожилковым золотоносным пиритом, арсенопиритом в серицитизированных углеродистых терригенных породах, брекчированных и залеченных белым безрудным кварцем. В экзо- и эндоконтактной зоне

висячем боку плагиогранитов развиты золотоносные березиты. Среднее содержание золота в рудах составляет 3,7 г/т. Кроме пирита и арсенопирита в рудах месторождения в незначительных количествах присутствуют сфалерит, халькопирит, блеклая руда, галенит, рутил. Нерудные минералы представлены кварцем, мусковитом, серицитом, хлоритом, кальцитом, доломитом, альбитом и графитом. Основная масса золота на месторождении связана с арсенопиритом. Свободное золото встречается реже, в зонах брекчирования и проявления полисульфидной минерализации. Золотоносный арсенопирит представлен тонкопризматическими кристаллами с содержанием золота в мономинеральных пробах по данным атомно-абсорбционного анализа до 200 г/т. Крупнопризматические кристаллы арсенопирита из зон динамометаморфизма слабозолотоносны.

**Месторождение Большевик** располагается в пределах Кызыловской зоны смятия, вмещающей также крупное месторождение Бакырчик. Руды месторождения залегают в сложено дислоцированных углеродистых алевропелитах, песчаниках, гравелитах и более грубообломочных породах ниже-среднекарбонатового возраста. Из магматических образований в районе месторождения известны плагиограниты, гранодиориты и дайковый комплекс сульфидизированных карбонатизированных, альбитизированных и березитизированных плагиогранит-порфиров, диоритовых и диабазовых порфиров. Субсогласные пологозалегающие линзовидные и лентовидные рудные тела имеют мощность 4-5 м, протягиваются в субширотном направлении на расстояние нескольких сотен метров и прослежены по падению расстояние 600 м. Руды представлены вкрапленной сульфидной и кварцево-жильной штокверкой минерализацией. Количество сульфидов в них варьирует в 2-13 %. Содержания золота в рудах составляют 5-7 г/т. Кроме вкрапленных руд встречаются карбонатизированные (Fe-Mg-карбонаты) породы метасоматического облика с гнездово-прожилковой кварц-полисульфидной минерализацией.

Главными рудными минералами минерализованных пород являются арсенопирит и пирит. Из второстепенных встречаются маложелезистый сфалерит, халькопирит, галенит, Sb-As блеклые руды и комплекс Fe-Ni-Co-сульфоарсенидов кобальтин-герсдорфит изоморфного ряда, редко киноварь. Основная масса золота связана с призматическим арсенопиритом. Реже встречается свободное золото, ассоциирующее с кварц-полисульфидной минерализацией. По данным атомно-абсорбционного анализа содержание золота в мономинеральных пробах арсенопирита достигает 850 г/т, а в отдельные зерна по данным электронно-зондового анализа содержат золото в количестве 0,2 мас. %. Видимое золото в таком арсенопирите не обнаруживается. Свободное золото в

рудах месторождения выявлено только при изучении на сканирующем электронном микроскопе. Золото представлено изометричными или овальными вкраплениями размером 0,5-3 мкм в кварце, углеродисто-слюдистом агрегате или нарастает на пирит и арсенопирит продуктивной ассоциации. Основная масса золота относится к высокопробным разностям с содержанием серебра 5-6 мас. %, достигая в отдельных зернах 8,0-15,4 мас. %. В основной массе проб золота присутствует ртуть до 0,27 мас. %.

Таким образом, на всех рассмотренных месторождениях проявлена разномасштабная многоэтапная минерализация. Ранняя пирит-арсенопиритовая вкрапленная минерализация с невидимым золотом в углеродисто-карбонатно-терригенных породах проявлена на всех месторождениях. Основным золотосодержащим минералом является арсенопирит. Свободное золото появляется на поздних этапах с полисульфидной минерализацией. Наиболее широко оно представлено на Суздальском месторождении. Завершающая процесс рудоотложения сурьмяная минерализация на этом месторождении сопровождается регенерацией раннего золота. На месторождении Большевик в карбонатизированных породах с полисульфидной наложенной минерализацией характерно появление комплекса Fe-Ni-Co-сульфоарсенидов.

#### *Литература:*

Бегаев И.В., Степаненко Н.И. Золотоносные коры выветривания Северного Казахстана и Семипалатинского Прииртышья // Геология и разведка недр Казахстана.-1995.-№ 5.-С.29-34.

Колесникова М.К., Ковалев К.Р., Наумов Е.А., Калинин Ю.А., Королюк В.Н. Минеральные парагенезисы и типоморфизм минералов на золото-сульфидном месторождении Большевик в Восточном Казахстане // Металлогения древних и современных океанов-2009. Модели рудообразования и оценка месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН.-2009.-С.140-144.

Нарсеев В.А. К дискуссии о генезисе руд карлинского типа. Суздаль-тренд, Юго-Западный Алтай // Руды и металлы.-2002.-№ 1.-С.67-70.

Б. Щерба (редактор). Большой Алтай (геология и металлогения).-Кн.2.-Металлогения // Алматы: РИО ВАК РК.-2000.-400 с.

Kovalev K.R., Kalinin Y.A., Naumov E.A., Pirajno F., Borisenco A.S. A mineralogical study of the Suzdal sediment-hosted gold deposit, Eastern Kazakhstan: Implication for ore genesis //Ore Geology Reviews.-2009.-35.-p.185-205.

# ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, ЦИНКА И СВИНЦА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Савченко А.В.

*Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН,  
ул. Балтийская, 43, Владивосток, 690041, [alsav@poi.dvo.ru](mailto:alsav@poi.dvo.ru)*

Общепринятым считается мнение, что металлы в гидротермальных растворах мигрируют в виде хлоридных комплексов (Хельгесон, 1967; Shanks 1977; Гурвич, 1998; Гричук, 2000), что противоречит результатам, полученным для гидротермальных растворов бухты Матупи-Харбор, полученных автором в соавторстве с Л.М. Грамм-Осиповым (Грамм-Осипов и др., 2005). Более детальное изучение этого вопроса выявило, что вышеуказанные авторы не включали гидросульфидные комплексы в свои модели, опираясь на предварительные расчеты, показывающие незначительную роль этих комплексов в переносе металлов в гидротермальных растворах. В данной работе приводятся результаты решения физико-химической модели гидротермального раствора и моделирования влияния температуры, давления и концентрации сероводорода на формы миграции железа, марганца, цинка и свинца. Моделирование проведено на примере усредненного химического состава гидротерм ВТП 21°с.ш. (Гурвич, 1998) при исходных температуре 355 °С и давлении 260 бар. Концентрация CO<sub>2</sub> была взята из работы (Геодинамика..., 1999). Физико-химическое моделирование выполнено с помощью программного комплекса WinSel методом минимизации термодинамического потенциала (энергии Гиббса) (Кагров, 1997). Для выполнения моделирования была построена ион-ассоциативная модель гидротермального раствора. Модель представляла собой систему, в состав которой входили растворенные частицы (свободные ионы, ассоциаты, комплексы), твердые фазы и газы. Она состояла из 428 зависимых компонентов, которые потенциально могли существовать в растворе и для которых имеется необходимая термодинамическая информация. Водная фаза была представлена 340 частицами, твердая – 72 минералами и твердыми растворами (силикаты, сульфиды, карбонаты, сульфаты и т. д.). Газовый состав включал следующие газы: H<sub>2</sub>S, CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> и водяной пар. Термодинамическая информация (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, коэффициенты для уравнения теплоемкости) взяты из работ (Allison et al, 1991; Johnson et al, 1992).

Коэффициенты активности растворенных частиц рассчитаны по уравнению Дебая – Хюккеля в модификации Хельгесона (Helgeson et al, 1981).

При решении модели были получены следующие результаты:

*Доминирующими формами нахождения элементов* (в % от общего растворенного содержания) являются:

Хлор –  $\text{Cl}^-$  (100), натрий –  $\text{Na}^+$  (68),  $\text{NaCl}^0$  (32); калий –  $\text{K}^+$  (70.3),  $\text{KCl}^0$  (29.7); кальций –  $\text{CaCl}^+$  (53.5),  $\text{Ca}^{2+}$  (37.7),  $\text{CaCl}_2^0$  (8.7); сера –  $\text{H}_2\text{S}^0$  (100); азот –  $\text{NH}_4^+$  (91.9),  $\text{NH}_4\text{OH}^0$  (5.4),  $\text{NH}_3^0$  (2.3); углерод –  $\text{CO}_2^0$  (100); бром –  $\text{Br}^-$  (100); кремний –  $\text{SiO}_2^0$  (98.3),  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$  (1.6); литий –  $\text{Li}^+$  (85.7),  $\text{LiCl}^0$  (14.2); рубидий –  $\text{Rb}^+$  (62.9),  $\text{RbCl}^0$  (36.9); стронций –  $\text{SrCl}^+$  (60.7),  $\text{Sr}^{2+}$  (39.2); железо –  $\text{FeCl}_2^0$  (85.9),  $\text{FeCl}^+$  (9.7),  $\text{Fe}^{2+}$  (5.1); марганец –  $\text{MnCl}^+$  (92.7),  $\text{Mn}^{2+}$  (7.1); цинк –  $\text{ZnCl}_4^0$  (100); свинец –  $\text{PbCl}_3^-$  (33.8),  $\text{PbCl}_2^0$  (32.5),  $\text{PbCl}_4^{2-}$  (29.4),  $\text{PbCl}^+$  (4.0).

Как показало моделирование, при высоких температурах и давлениях железо, марганец, цинк и свинец действительно мигрируют в виде хлоридных комплексов. Однако, необходимо учитывать, что в подобных условиях могут доминировать менее устойчивые, по сравнению с другими, комплексы, включающие компоненты электролита, и при изменении физико-химических параметров среды ситуация может измениться в сторону образования более устойчивых комплексов (см. равновесие в растворах электролитов). Наиболее вероятными факторами, влияющими на данное равновесие являются концентрация  $\text{H}_2\text{S}$ , давление и температура. Изменение этих параметров было смоделировано с использованием модели гидротермального флюида ВТП 21° с.ш. Введение в модель  $\text{H}_2\text{S}$  в количестве до 10 моль не оказывает существенного влияния на доминирующие формы, что было ожидаемым результатом, поскольку сероводород при данных условиях присутствует в виде недиссоциированной  $\text{H}_2\text{S}, \text{aq}$ . То же наблюдается и при изменении давления от 260 бар до 1 бар при постоянной температуре 350 °С. Изменение температуры от 355 °С до 20 °С при  $p = \text{const}$  приводит к значительному перераспределению доминирующих физико-химических форм изучаемых элементов. Наблюдается уменьшение рН раствора от 3,5 до 2,8 за счет образования  $\text{H}_2\text{CO}_3, \text{aq}$ . При уменьшении температуры для всех элементов снижается доля хлоридных комплексов с одновременным увеличением доли гидросульфидных комплексов (для марганца двухзарядного катиона). Причем, для каждого элемента температура смены доминирующих форм различна. Так, для марганца форма  $\text{Mn}^{2+}$  становится основной при температуре ниже 200 °С, для свинца –  $\text{Pb}(\text{HS})_2, \text{aq}$  при температуре ниже 75 °С, для цинка –  $\text{ZnHS}^+$  от 140 °С и ниже. Железо в интервале температур от 355 °С до 20 °С успевает сменить преобладающую физико-химическую форму дважды: выше 280 °С это  $\text{FeCl}_2, \text{aq}$ , от 280 °С до 25 °С –  $\text{Fe}^{2+}$  и ниже 25 °С –  $\text{FeHS}^+$ .

### *Литература:*

Геодинамика и рудогенез Мирового океана // Министерство Природных Ресурсов Российской Федерации, Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана.-СПб, ВНИИОкеанология.-1999.-209 с.

Грамм-Осипов Л.М., Савченко А.В., Грамм-Осипова В.Н. Физико-химическое моделирование процесса смешения гидротермального раствора с морской водой в бухте Матупи-Харбор (Папуа-Новая Гвинея). // Вулканология и сейсмология.-2005.-№3.-С.31-41.

Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем // М.: Научный мир.-2000.-304с.

Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки Мирового океана // М.: Научный Мир.-1998.-340 с.

Хельгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах // М.: Мир.-1967.-183с.

Allison J.D., Brawn D.S., Novo-Gradac K.J. A Geochemical Assessment Model For Environmental Systems : Users Manual, Athens, Georgia.-1991.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb. // Amer. Journ. of Sci.-1981.-V.281.-P.1249-1516.

Johnson J.V., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0-10000 C. // Comput. Geoscience.-1992.-V.18.-P.899-947.

Karpov, I.K., Chudnenko, K.V., and Kulik, D.A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria, and numerical algorithms // American Journal of Science.-1997.-V.297. P.767-806.

Shanks V.S., Bischoff J.L. Ore transport and depositional system: A geochemical model // Geochim. Cosmochim. Acta.-1977.-V.41.-№10.-P.1507-1519.

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ КВАРЦИТОВ Г. БУРАЛ-САРЬДАГ

Фёдоров А.М, Будяк А.Е.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [sashaf@igc.irk.ru](mailto:sashaf@igc.irk.ru)*

Вопрос генезиса месторождений высокочистого кварцевого сырья, является одним из важнейших, ввиду увеличения спроса на него в России и мире. Россия входит в число стран, которые, широко используют особо чистый кварц в промышленности, одновременно наращивая собственную минерально-сырьевую базу химически чистого кварцевого сырья за счет месторождений различных генетических типов.

Значительным потенциалом в этом отношении обладают кварциты Восточно-Саянской кварцитоносной провинции, выделяющиеся качественно лучшими производственными и экономическими характеристиками (Быдтаева и др., 2004, 1). Месторождение г. Бурал-Сарьдаг изучаемое сотрудниками Института геохимии СО РАН с 1998 г. является наиболее перспективным для освоения в данном районе.

По мере изучения кварцитовых толщ Восточного Саяна (месторождение г. Бурал-Сарьдаг, проявления Монгошинское, Окинское, Урда-Гарганское, Урунгэ-Нурское и т.д.) предлагались различные модели их формирования: «гранулированные» кварциты, «вторичные» кварциты; метаморфогенно-метасоматические кварциты, образовавшиеся в результате термально-флюидного воздействия гранитоидов (Воробьев и др., 2003); метасоматические кварциты, образовавшиеся в сдвиго-надвиговых зонах (Быдтаева и др., 2004, 2). Тем не менее, несмотря на детальную изученность перечисленных объектов, вопрос их генезиса остается дискуссионным.

Предлагаемая работа основана на изучении крупного месторождения г. Бурал-Сарьдаг и других проявлений расположенных в юго-восточной части Восточного Саяна. Все проявления высокочистых кварцитов, в том числе и месторождение г. Бурал-Сарьдаг (рис. 1) приурочены к отложениям чехла Гарганской глыбы. В ее геологическом строении которой принимают участие: архей-нижнепротерозойские толщи её фундамента представленные в основном разнообразными гнейсами, гнейсо-гранитами, амфиболитами и мигматитами, степень метаморфизма которых достигает гранулитовой фации. Чехол глыбы представлен сланцево-карбонат-кварцитовым комплексом иркутской свиты, которая относится различными исследователями к периоду от среднего рифея (Кузьмичев, 2004), до нижнего палеозоя (Катюха, Рогачев 1983).

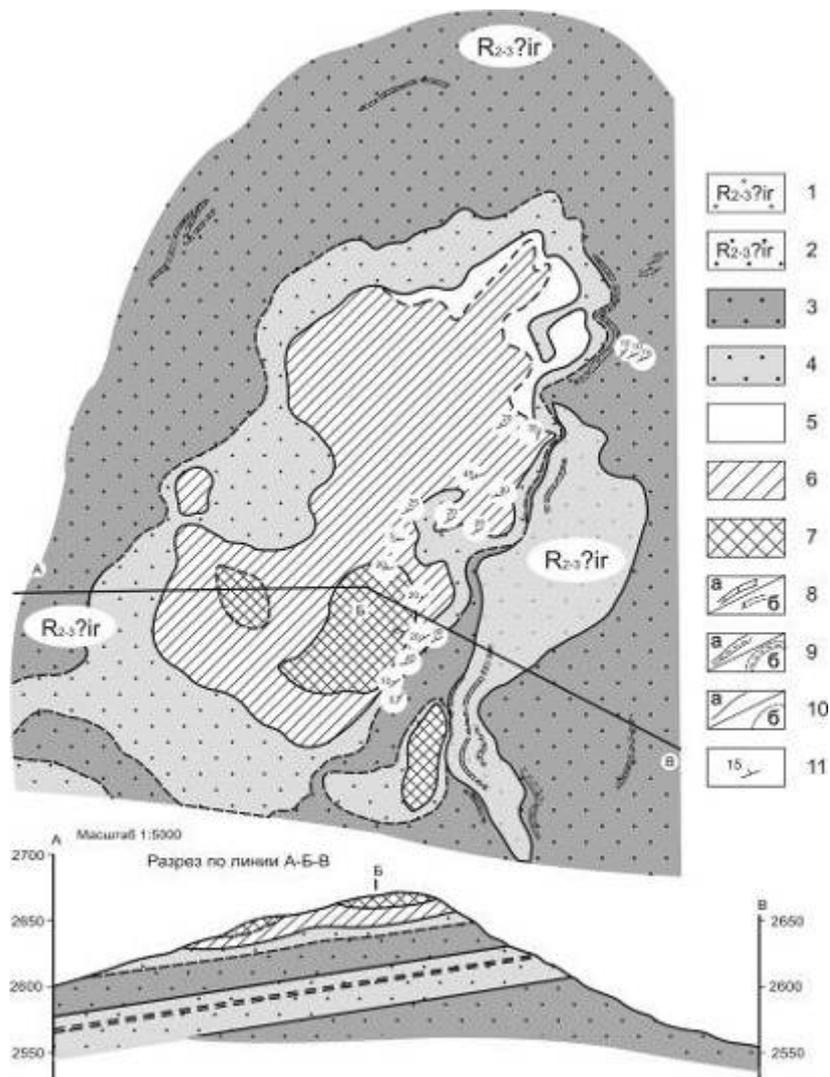


Рис. 1. Геологическая схема месторождения и разрез г. Бурал-Сарьдаг (по материалам отчета об оценочных и разведочных работах ООО «Ока-К», отв. исполнитель С. Д. Цуцар), с дополнениями и изменениями авторов. 1 – иркутная свита: песчаники, алевролиты, гравелиты субаркозового, полимиктового составов, горизонты и линзы красноцветных псаммитовых доломитовых до песчаников и углеродисто-глинистых сланцев; 2 – иркутная свита: кварциты и микрокварциты различного состава, горизонты, линзы, желваки окремненных, часто мергелистых доломитов; 3 – черные, кремневидные микрокварциты с прослоями доломитов и мраморов, тонкие (до первых мм) прожилки и линзы перекристаллизованного кварца; 4-7 – метасоматиты: осветленные, с прослоями различной мощности и интенсивности углистого вещества, микрокварциты (4); светло-серые мелкозернистые кварциты (5); суперкварциты (6); «песчаные» кварциты – продукты выветривания метасоматических кварцитовых образований (7); 8-9. – маркирующие горизонты и линзы, а – достоверные, б - предполагаемые; доломитов окремненных, глинистых до мергелей (8); углеродисто-глинистых сланцев (9); 10 – геологические границы, а – достоверные, б – предполагаемые; 11 – элементы залегания.

Отложения чехла развиты в северо-западном и северном обрамлении метаморфического комплекса ядра глыбы. В пределах продуктивного узла прослеживаются палеозойские интрузии сумсунурского комплекса плагиогранитов тоналитового типа,

распространенные к юго-западу от месторождения г. Бурал-Сарьдаг (Гарганский плутон). С северо-запада, северо-востока и юго-востока Гарганскую глыбу обрамляют породы рифейского офиолитового комплекса и ассоциирующие с ними отложения Дунжугурской островной дуги (Кузьмичев, 2004).

Продуктивные тела кварцитов на участках Бурал-Сарьдагский, а также проявления участков Урунгэ-Нурский и Урда-Гарганский имеют субпластовую, вытянутую в плане форму, но с различным простираем пластов и разными углами падения слоистости данных пород (см. рис. 1). На месторождении Бурал-Сарьдаг продуктивные тела суперкварцитов и микрокварцитов имеют пластовую форму и полого под углами  $7-10^{\circ}$  падают на запад-северо-запад. Аналогичную форму пластового тела имеют проявления осветленных кварцитов на остальных изучаемых участках.

В пределах месторождения г. Бурал-Сарьдаг выделяется ряд разновидностей кварцитов по степени их метасоматической проработки. В основании разреза лежат наименее преобразованные осадочно-метаморфогенные углеродсодержащие микрокварциты пластовых и линзовидных тел: от тёмно-серого до чёрного цвета, со слабо выраженной первичной полосчатостью. В вышележащих, осветлённых кварцитах, образующихся при более интенсивной метасоматической проработке углеродсодержащих микрокварцитов, растёт крупность зёрен кварца и наблюдается очистка кварцитов от примесей, в первую очередь углеродистого вещества, что вызывает изменение цвета породы вплоть до белого. Среди осветлённых кварцитов можно выделить несколько разновидностей (по степени осветления и текстурно-структурным особенностям) от тёмно-серых микрозернистых, массивных до белых сахаровидных, тонкозернистых, с массивной текстурой. Кроме того, выделяются разности с полосчатой и пятнисто-полосчатой текстурой, а также белые кварциты с голубоватым оттенком, по структуре сходные с суперкварцитами, но содержащие небольшое количество углеродистого вещества.

Суперкварциты, занимающие верхнее положение в разрезе, характеризуются практически мономинеральным составом и грубонеровномернозернистой, аллотриоморфозернистой структурой. Более крупные зёрна с размерами от  $1,6 \times 0,5$  до  $4 \times 2$  мм, редко до  $9,4$  мм по длинной оси, неправильной удлинённой формы с извилистыми, зубчатыми границами, с волнистым, облачно-мозаичным угасанием, прозрачные в макрообразцах, по длинной оси ориентированные субпараллельно, составляют в них от 5-10 до 50 %. Они выделяются на фоне более мелкозернистого (от  $0,06$  до  $0,6$  мм) кварцевого агрегата.

Также, в пределах месторождения выделяются «песчанистые» кварциты, которые представляют собой наиболее позднюю генерацию, формирующуюся в результате гипергенных процессов по более ранним разновидностям, включая и суперкварциты.

На раннем этапе коллизионного процесса Гарганской глыбы с Тувино-Монгольским массивом отложения чехла глыбы были деформированы, а впоследствии перекрыты островодужными офиолитами и породами Дунжугурской островной дуги. По мере развития процесса обдукции офиолиты «сдирали» верхнюю часть осадочной толщи, усложняя складчатую структуру чехла глыбы. В ходе термально-метасоматических преобразований, первичных кремнисто-карбонатных пород иркутской свиты, под воздействием теплового поля продвигающегося по ним офиолитового покрова, происходила мобилизация карбонатной и флюидной составляющих пород и вынос их по разломным структурам в зоны пониженных температур и давлений. В результате этого произошла очистка кварцевого субстрата от примесных компонентов как структурных, так и минеральных, его собирательная перекристаллизация, сопровождающаяся осветлением породы и увеличением размеров зёрен кварца в верхней, подвергшейся максимальному воздействию области.

#### *Литература:*

Быдтаева Н.Г., Борозновская Н.Н., Быдтаева Т.Г., Милеева И.М. Предварительная оценка качества кварцевого сырья Урала и Восточного Саяна по комплексу типоморфных признаков кварца // Кварц. Кремнезем.: Материалы Международного семинара Сыктывкар: Геопринт.-2004.-С.205-206.

Быдтаева Н.Г., Киселева Р.А., Яшин В.Н. Геологические особенности формирования нового типа гранулированного кварца Гарганского кварценозного района (Восточный Саян) // Кварц. Кремнезем.: Материалы Международного семинара Сыктывкар: Геопринт.-2004.-С.185-187.

Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // ДАН.-2003.-Т.390.-№2.-С. 219-223.

Катюха Ю.П., Рогачев А.М. О возрасте мангатгольской, дабанжалгинской свит и окинской серии Восточного Саяна // Геология и геофизика.-1983.-№5.-С.-68-78.

Кузьмичев А.Б. Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы.-М.: ПРОБЕЛ.-2000.-2004.-192 с.

# ОСОБЕННОСТИ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ОБЪЕКТОВ НОЙБИНСКОЙ ПЛОЩАДИ (ЕНИСЕЙСКИЙ КРЯЖ)

Хмель Е.В.

*Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, [cgi\\_prognoz@list.ru](mailto:cgi_prognoz@list.ru)*

Нойбинская золотоносная площадь расположена в междуречье рек Тея-Чапа, в бассейнах рек Немчаны, Уволга, Правая, Средняя и Левая Нойба, Алманакан, Чингасан.

Территория является северо-западным флангом золотоносной металлогенической зоны Енисейского кряжа и объединяет в себе несколько золоторудных объектов, в том числе месторождение Высокое и потенциально перспективный Тейско-Уволжский золоторудный узел с золоторудными проявлениями – уч. Золотой, Прогнозный, Колесниковский, Право-Уволжский, Лево-Уволжский и Константиновский (рис. 1).

В тектоническом отношении Нойбинская площадь расположена в центральной части Енисейского кряжа в зоне разветвления Ишимбинской

зоны разрывных нарушений глубокого заложения северо-западного простирания. Основными золотовмещающими отложениями являются породы тейской серии нижнего протерозоя, сухопитской и чингасанской серии рифея.

Структурная позиция трех из шести участков (Право-Уволжский, Прогнозный, Золотой) схожа – они тяготеют к фронтальной части Тейско-Уволжского надвига, и вытянуты вдоль направления простирания тектонического нарушения.

Участки Колесниковский и Константиновский, напротив, приурочены непосредственно к зоне надвига. Тектонический контакт рязановской и кординской свит определяет высокое метасоматическое преобразование вмещающих пород и их повышенную проницаемость.

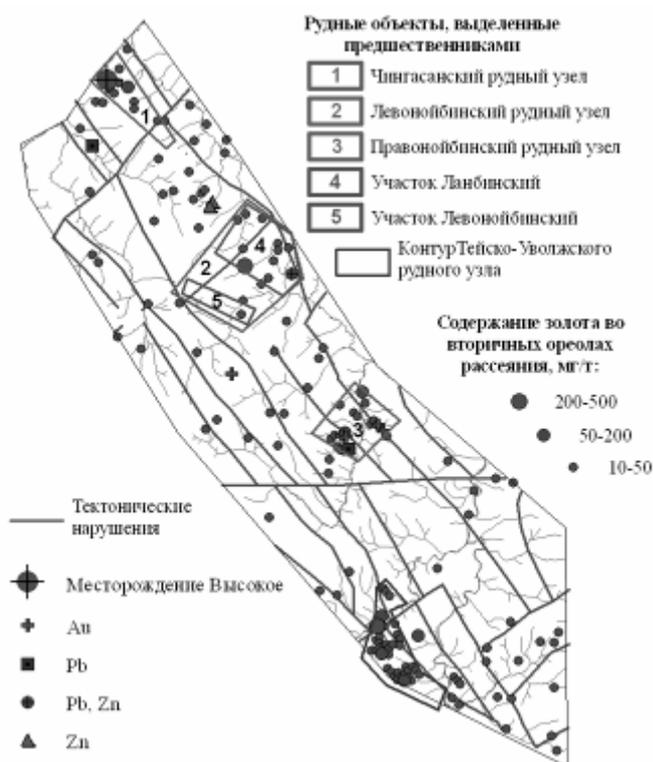


Рис. 1. Схема Нойбинской площади

В отличие от первых пяти участков, Лево-Уволжский целиком располагается в зоне развития пород рязановской свиты раннепротерозойского возраста, ослабленной тектоническими нарушениями северного и северо-западного направления.



Рис. 2. Геолого-геохимическая модель Тейско-Уволжского рудного узла

Аномальное поле участка Золотой характеризуется высокими содержаниями золота (до 23 г/т) во вторичных ореолах рассеяния и высокой контрастностью. Площадь аномалии составляет 3,0 x 0,6 км.

Аномалия участка Прогнозный характеризуется чуть меньшей интенсивностью (в единичной пробе до 15 г/т). Аномальное поле состоит из двух частей размером до 500 м каждая, соединенных между собой субмеридиональной цепочкой единичных проб с содержанием золота до 1 г/т.

В распределении литогеохимических аномалий золота Тейско-Уволжского рудного узла прослеживается ряд закономерностей, а именно: наиболее интенсивные аномалии приурочены к фронтальной зоне Тейско-Уволжского надвига, а основными вмещающими породами являются метасоматиты березитовой направленности.

Наиболее интенсивные аномальные поля приурочены к участкам Золотой и Прогнозный. Единичные пробы с высокими содержаниями золота в большинстве случаев тяготеют к тектоническим нарушениям различного направления и генезиса.

Аномальное поле участка Золотой характеризуется

Одним из самых ярких и информативных элементов-спутников золота является мышьяк (рис. 3). Ореолы мышьяка приурочены преимущественно к породам кординской свиты, а именно к перспективным участкам Золотой и Прогнозный.

По всей территории Тейско-Уволжского рудного узла повсеместно распределены ореолы свинца различной интенсивности, цинка, серебра, меди, висмута и ряда других элементов.

Основываясь на данных о содержании 21 элемента, можно сделать вывод о геохимической специализации перспективных участков (табл. 1). Сделать это можно путем расчета коэффициентов контрастности (Перельман, 1989; Алексеенко, 2000).

Таким образом, видно, что наиболее контрастные аномалии золота расположены во фронтальной части Тейско-Уволжского надвига в пределах участков Золотой и Прогнозный, а участок Лево-Уволжский, напротив, характеризуется самым слабым аномальным полем.

Распределение мышьяка на территории также имеет ряд особенностей, а именно: на участке Прогнозный контрастность аномалий в два раза больше, чем на участках Золотой, Колесниковский, Константиновский. Самые слабые поля мышьяка приурочены к бассейну реки Уволга. Возможно, здесь проявлено сильное влияние подземных и поверхностных вод на перераспределение элемента.



Рис. 3. Геохимические поля мышьяка на площади Тейско-Уволжского рудного узла

На площади участков Прогнозный и Право-Уволжский следует отметить повышенную контрастность аномалий полиметаллов (Pb и Zn). Коэффициенты контрастности полей двух элементов на каждом участке приблизительно одинаковые, в то время как на других участках цинк проявляется сильнее, чем свинец.

Коэффициенты контрастности аномалий других элементов от участка к участку отличаются слабо и значимого результата не дают.

Таблица 1. Геохимическая специализация участков Тейско-Уволжского рудного узла

Участок	Геохимическая специализация	Участок	Геохимическая специализация
Золотой	$\frac{Au}{21.06} \rightarrow \frac{As}{2.68} \rightarrow \frac{Ag}{2.42} \rightarrow \left(\frac{B}{2.37}\right)^*$	Колесниковский	$\frac{Au}{10.17} \rightarrow \frac{As}{2.85} \rightarrow \frac{Ag}{2.55} \rightarrow \left(\frac{Zn}{2.27} \rightarrow \frac{Pb}{2.13}\right)$
Прогнозный	$\frac{Au}{17.45} \rightarrow \frac{As}{5.75} \rightarrow \frac{Pb}{3.00} \rightarrow \frac{Zn}{2.99} \rightarrow \frac{Ag}{2.65}$	Право-Уволжский	$\frac{Au}{12.34} \rightarrow \frac{Ag}{2.88} \rightarrow \frac{Zn}{2.81} \rightarrow \frac{Pb}{2.73} \rightarrow \frac{B}{2.46}$
Лево-Уволжский	$\frac{Au}{7.30} \rightarrow \frac{Ag}{2.48} \rightarrow \frac{Zn}{2.44} \rightarrow \left(\frac{As}{2.23}\right)$	Константиновский	$\frac{Au}{10.16} \rightarrow \frac{Ag}{2.64} \rightarrow \frac{Zn}{2.55} \rightarrow \frac{As}{2.43} \rightarrow \left(\frac{B}{2.26}\right)$

\* - в знаменателе указаны значения коэффициентов контрастности

Генетическая модель золотого оруденения на объектах Нойбинской площади может быть представлена в следующем виде. Золоторудные объекты приурочены к участкам метасоматического преобразования пород (обуглероживание, березитизация, окварцевание), сформированным в зонах рассланцевания и дробления вблизи надвигов и в субвертикальных разрывах. Зоны субвертикальных разрывных нарушений являются проводниками золотонесущих гидротермальных растворов, а плоскости надвигов служат для них экраном. Деформированные последующими тектоническими движениями участки надвигов образуют локальные структурные ловушки, в которых могут формироваться богатые руды. Перед фронтом надвигов в породах автохтона формируются различные по мощности и степени проявленности зоны меланжирования и будинирования, наложенного рассланцевания, межпластовых срывов, к которым приурочены метасоматиты и золоторудные объекты.

Анализ геохимической специализации участков показал, что золоторудные объекты локализованы в породах автохтона и аллохтона и делятся на два типа – золото-мышьяковые (Золотой, Прогнозный, Колесниковский) и объекты с повышенным содержанием полиметаллов (Право-Уволжский, Лево-Уволжский, Константиновский). Возможными эталонными объектами при таком разделении могут быть: для первого типа – месторождения Высокое, Благодатное, Титимухта; для второго типа – месторождения и рудопроявления Советского рудного узла.

#### Литература:

- Алексеев В.А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых.-М.: Логос.-2000.-354 с.
- Перельман А.И. Геохимия.-М.: Высш. шк.-1989.-528 с.

## ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

### **ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГЕОХИМИИ МИНЕРАЛЬНОЙ ПРИРОДНОЙ СТОЛОВОЙ ВОДЫ «ЯСНОПОЛЯНСКИЙ РОДНИК»**

Бочаров С.В.

*Воронежский государственный университет,  
Университетская площадь, 1, Воронеж, 394006, [gidrogeol@mail.ru](mailto:gidrogeol@mail.ru)*

Яснополянский родник расположен в верховье оврага, прорезающего правобережный склон долины р. Упы, в 1,5 км от музея – заповедника «Ясная поляна» Тульской области. Выход подземных вод происходит в основании правого склона оврага. Родник нисходящий, сосредоточенный, имеет абсолютную отметку 125 м. Он приурочен к лапаснинскому водоносному подгоризонту венёвского водоносного горизонта среднего карбона. Водоносный подгоризонт, питающий родник, безнапорный. Представлен толщей известняков мощностью 25 м, из которых мощность обводнённой части составляет от 5 до 12 м. Со стороны кровли он перекрывается верхнеюрским глинистым водоупором мощностью 5-6 м, а подстилается хотынецким водоупором среднего карбона мощностью 4-5 м. Особенностью условий залегания водоносного подгоризонта является пологий наклон толщи обводнённых известняков и водоупора к северу в сторону р. Упы.

Областью распространения и питания водоносного подгоризонта является водораздельное плато между р. Окой и р. Упой, впадающей в р. Оку. На водоразделе водоносный подгоризонт залегает на глубинах 20-30 м, максимальную абсолютную отметку имеет уровень 150 м. Источником формирования водных ресурсов подгоризонта является инфильтрация атмосферных осадков и переток воды из вышележащих грунтовых водоносных горизонтов (неоген-четвертичного, аптского). Подземный поток из области питания направлен, в основном, на северо-запад. В эрозионном срезе водовмещающих известняков происходит выход подземных вод в оврагах в виде родников.

Яснополянский родник является наиболее крупным по водообильности. Его дебит на период обследования (март 2008 г.) составил 8,2 дм<sup>3</sup>/сек (28,4 м<sup>3</sup>/час). На зимний период приходится самое низкое положение уровня подземных вод, вследствие чего дебит родника в это время соответствует минимальным значениям с учетом засушливого лета и незначительных осадков в осенний период 2007г. Отмеченный выше дебит родника может быть приравнен к 90-95 % водообеспеченности.

Район водосбора родника в санитарно-экологическом отношении является чистым. В зоне его влияния расположены музей - заповедник «Ясная поляна», сельское поселение «Ясная поляна» и пансионат «Прогресс», поверхностный сток от которых направлен в сторону от родника. Поверхность водосбора занята в основном лесом, частично сельхозугодиями, при этом овраг, в котором расположен родник, весь залесён. К западу в 3 км от оврага на площади 10 га располагается садоводческое некоммерческое товарищество (СНТ).

От загрязнения с поверхности лопаснинский водоносный подгоризонт защищён глинами и суглинками различного генезиса – покровными, надморенными, моренными и подморенными суммарной мощностью около 20 м, а так же верхнеюрским водоупором. Первым от поверхности является водоупор моренных глин.

По химическому составу родниковая вода гидрокарбонатная магниевно-кальциевая, без признаков техногенного загрязнения, прозрачная, бесцветная без осадка и без запаха, умеренно жёсткая (5,4 мг-экв/дм<sup>3</sup>), слабощелочная (рН – 8,1), без признаков техногенного загрязнения. Родниковая вода используется жителями сельского поселения и членами СНТ в хозяйственно-питьевых целях.

Основные макрокомпоненты химического состава родниковой воды приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика минеральной воды

Наименование класса минеральной воды	Источник	Гидрогеохимические показатели			
		Минерализация, г/дм <sup>3</sup>	Основные ионы	Содержание основных ионов	
				мг/дм <sup>3</sup>	мг-экв.%
Гидрокарбонатный магниевно-кальциевый	Яснополянский родник	0,20 – 0,55	$HCO_3^-$ $Ca^{2+}$ $Mg^{2+}$	200-400 <100 <50	>80 55-75 20-40

Судя по соотношению основных гидрогеохимических показателей минеральную воду «Яснополянский родник» можно классифицировать как минеральную (условно минеральную) воду без специфических компонентов и свойств (Иванов, Невраев, 1964; Смирнова, Бочаров, Лукьянов, 1995; Смирнова, Бочаров, 1996; Смирнова, Бочаров, 1998).

Отобранная в марте 2008 г. проба воды была подвергнута детальному гидрогеохимическому анализу на определение содержаний макро-, мезо- и микрокомпонентов в испытательной лаборатории Российской академии сельскохозяйственных наук (г. Москва). Протокол испытаний приведён в табл. 2.

Кроме того определены кремниевая кислота  $H_4SiO_4$  (12 мг/дм<sup>3</sup>), окисляемость  $O_2$  (0,3 мг/дм<sup>3</sup>), сухой остаток при  $t = 180^0$  С (0,27 г/дм<sup>3</sup>), общая минерализация (0,45 г/дм<sup>3</sup>).

Формула химического состава воды имеет следующий вид:

$$M 0,45 \frac{HCO_3 \cdot 96}{Ca 71 \quad Mg 27}$$

Таблица 2. Химический состав минеральной воды «Яснополянский родник»

Катионы	Компоненты	Химическая формула	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>	ПДК (СанПиН – 2002)
	Литий	$Li^+$	0,01	0,05
	Аммоний	$NH_4^+$	<0,5	1,0
	Калий	$K^+$	0,5	200,0
	Натрий	$Na^+$	2,8	200,0
	Магний	$Mg^{2+}$	18,2	Не установлена
	Кальций	$Ca^{2+}$	78,2	Не установлена
	Стронций	$Sr^{2+}$	0,14	0,2
	Железо	$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	<0,02	0,3
	Кадмий	$Cd^{2+}$	<0,001	0,001
	Марганец	$Mn^{2+}$	<0,01	0,1
	Медь	$Cu^{2+}$	<0,01	1,0
	Кобальт	$Co^{2+}$	<0,01	0,5
	Никель	$Ni^{2+}$	<0,01	0,5
	Свинец	$Pb^{2+}$	<0,002	0,003
	Цинк	$Zn^{2+}$	<0,01	0,5
	Ртуть	$Hg^{2+}$	<0,0003	0,0005
	Хром	$Cr^{3+}$	<0,002	0,005
	Мышьяк	$As^{5+}$	<0,01	0,01
	Бериллий	$Be^{2+}$	<0,0001	0,0001
	Селен	$Se^{6+}$	<0,001	0,001
	Алюминий	$Al^{3+}$	0,1	0,5
	Титан	$Ti^{4+}$	<0,01	0,05
	Бор	$B^{3+}$	0,1	0,5
	Сумма катионов		100,05	
Анионы	Фтор	$F^-$	0,05	1,5
	Хлор	$Cl^-$	3,9	350,0
	Бром	$Br^-$	<0,5	0,2
	Йод	$I^-$	<0,005	0,005
	Сульфат	$SO_4^{2-}$	6,9	500,0
	Гидрокарбонат	$HCO_3^-$	323,0	Не установлена
	Карбонат	$CO_3^{2-}$	<0,1	0,1
	Полифосфат	$HPO_3^-$	<0,1	3,5
	Нитрит	$NO_2^-$	<0,05	1,0
	Нитрат	$NO_3^-$	1,0	45,0
	Сумма анионов		334,85	
	Сумма ионов		434,9	

Таким образом, исследуемая родниковая вода по показателям дебета, химическому составу на уровне макро-, мезо- и микрокомпонентов, степени естественной

защищенности водоносного горизонта может быть рекомендована для организации промышленного розлива в качестве экологически чистой условно-минеральной столовой воды.

*Литература:*

Иванов В.В., Невраев Г.А. Классификация подземных минеральных вод // М.: Недра.–1964.–148с.

Смирнова А.Я., Бочаров В.Л., Лукьянов В.Ф. Минеральные воды Воронежской области (лечебные и лечебно-столовые) // Воронеж: Изд-во «Петровский сквер».–1995.–182с.

Смирнова А.Я., Бочаров В.Л. Минеральные воды России // Воронеж: Изд-во РЦ «Менеджер».–1996.–130с.

Смирнова А.Я., Бочаров В.Л. Слабоминерализованные лечебно-столовые экологически чистые воды района г. Воронежа // Экологический вестник Черноземья. Воронеж: Изд-во РЦ «Менеджер».–1998.–Вып.6.–С.82-91.

# ОСОБЕННОСТИ ПОСТУПЛЕНИЯ И ТРАНСПОРТА РТУТИ СО СТОЧНЫМИ ВОДАМИ УСОЛЬСКОЙ ПРОМЗОНЫ В БРАТСКОЕ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

Бутаков Е.В., Алиева В.И.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [eugen@igc.irk.ru](mailto:eugen@igc.irk.ru)*

Усольская промзона, расположенная на левом берегу главной водной артерии Иркутской области р. Ангары, образована предприятиями химической промышленности г. Усолье-Сибирское и включает в себя ТЭЦ, химфармкомбинат, рассолопромысел и химкомбинат «Усольехимпром». Основным поставщик токсичного элемента ртути в Братское водохранилище – предприятие «Усольехимпром», в котором до недавнего времени применялся метод ртутного электролиза рассолов для получения хлора и каустика.

Промплощадка комбината «Усольехимпром» и технически связанные с ней объекты расположены в междуречье р. Ангары и р. Белой. Общий уклон рельефа местности обуславливает постоянный сток грунтовых вод в направлении русел этих рек.

Прекращение в 1998 г работы цеха ртутного электролиза на Усольском химкомбинате резко уменьшило поступление ртути в воды водохранилища, однако, это не привело к заметному снижению содержаний ртути в биологических объектах. Накопленные в водохранилище и на промплощадках запасы ртути по-прежнему представляют серьезную экологическую угрозу. Проблема ртутного загрязнения на этом участке широко представлена в работах авторов (Коваль и др., 2008).

Целью настоящей работы является представление результатов мониторинга и определение особенностей поступления и форм переноса ртути со сточными водами Усольской промзоны.

Сбор промышленных сточных вод комбината «Усольехимпром» осуществляется по двум основным магистралям - кислотно-щелочному (КЩК) и промышленно-ливневому (ПЛК) коллекторам. Поступление в р. Ангару происходит через организованные выпуски 1, 2. Дренажная канава – искусственный ручей, дренирующий шламоохранилище предприятия и выводящий из него излишки воды. Согласно техническим условиям в шламонакопителе ртуть должна находиться в виде нерастворимых сульфидов, однако, частично этот элемент находится в нем в водной фазе. Содержания ртути в прозрачных

водах шламонакопителя составляют 5-90 мкг/дм<sup>3</sup>, а суммарные запасы токсиканта в нем достигают 620 т (Коваль, 2004).

При проведении экологического мониторинга (2006-2008 гг.) осуществлен отбор сточных вод, отложений и взвеси промплощадки «Усольехимпром» из лотков канализационных колодцев. Для определения форм поступающей ртути, пробы сточных вод фильтровалась через мембранный фильтр (размер пор 0,45 мкм). Ртуть определена атомно-абсорбционным методом на анализаторе РА-915+ (аналитики Андрулайтис Л.Д., Рязанцева О.С). При анализе проб отложений сточных вод и взвеси проводилось их предварительное окисление «царской водкой» (HNO<sub>3</sub>конц и HCl<sub>конц</sub> в соотношении 1:3), что позволило определить валовое содержание ртути. Окисление только HNO<sub>3</sub>конц позволило выделить более закрепленную форму переноса ртути – сульфидную, количество которой определялось по разности между этими способами окисления проб.

Коллекторная сеть. Воды коллекторной сети значительно отличаются по составу: рН воды КЦК на разных участках магистрали колеблется от кислой (рН=1,9) до щелочной (рН=11,3), в ПЛК вода имеет среду близкую к нейтральной (табл. 1). Минерализация вод коллекторов находится в широком диапазоне; содержание солей может достигать 80 г/дм<sup>3</sup>.

Валовое содержание ртути в воде (не фильтрованная проба воды) коллекторов находится в широчайшем диапазоне. Медианное значение для КЦК составляет 14,5 мкг/дм<sup>3</sup>, а для ПЛК – 0,67 мкг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 1. Диапазон величин рН, минерализации и содержание ртути в воде коллекторов «Усольехимпром»

	Кол-во проб	рН	Минерализация, г/дм <sup>3</sup>	Hg, мкг/дм <sup>3</sup> в не фильтр. воде	Hg, мкг/дм <sup>3</sup> в фильтр. воде	% взвешенной формы
КЦК	7	1.9 -11.3	1.3 – 78.8	2.6 - 1680	0.09 - 1440	44.7 – 99.5
ПЛК	8	6.9-10.2	0.3 - 66.4	0.2 – 26.3	0.07 – 7.1	54.5 – 85.4

Фильтрация воды через мембранный фильтр с размером пор <0,45мкм позволяет отделить грубодисперсную, коллоидную и мелкодисперсную фракции взвеси. Хотя (Коваль и др., 2004) указывается, что основной нерастворимой формой переноса ртути в воде коллекторов являются сульфиды ртути, к этому можно добавить следующее. Исходя из состава вод и величин произведений растворимости соединений (P<sub>HgCl<sub>2</sub></sub>=1.3·10<sup>-18</sup>, P<sub>Hg(OH)<sub>2</sub></sub>=3·10<sup>-26</sup>), взвешенные вещества могут содержать также хлориды и гидроксиды Hg<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup>.

С точки зрения экологической опасности важна не только закрепленная в нерастворимых соединениях ртуть (например, HgS), устойчивая к окислению, но и возможность перехода токсиканта из этих форм в подвижное состояние.

По экспериментальным данным установлено (Таусон, 1995), что при окислении сульфидных минералов наиболее устойчивой к окислению является киноварь. Сорбированная и изоморфно входящая в сульфиды ртуть образует при окислении гипергенную (дисперсную) киноварь. «Высвобождение» ртути из этой формы происходит в более мягких физико-химических условиях, чем те, которые требуются для аналогичных процессов с участием кристаллов киновари рудных месторождений.

В пробах отложений коллекторной сети закрепленная (устойчивая к окислению) форма переноса ртути составляет 39,6 % в КЦК и 34,3 % в ПЛК.

Организованные выпуски 1, 2 и дренажная канава. Воды из коллекторных сетей усольского химкомбината до сброса в р. Ангару проходят предварительную очистку на комплексных очистных сооружениях (КОС) и на станции нейтрализации. Исток дренажной канавы находится на территории шламохранилища. Вместе с водным потоком тонкая взвесь шлама выносятся за пределы шламохранилища и поступает в воды р. Ангары.

После очистки воды коллекторной сети не претерпевают существенных изменений (табл. 2). Содержания ртути в сточных водах выпуска 1, 2 значительно превышают утвержденные природоохранными органами содержания для этих объектов.

По гидрохимическим показателям воды выпусков и дренажной канавы являются высокоминерализованными преимущественно хлоридно-натриевые.

Таблица 2. Динамика поступления ртути из организованных выпусков и дренажной канавы за период 2006- 2008 гг. (мкг/дм<sup>3</sup>)

Объект исследования	2001 (Коваль П.В. и др., 2004)	Год опробования		
		2006	2007	2008
Выпуск №1	0.83	$\frac{0.2 - 5.3^*}{0.4}$	$\frac{0.3 - 9.0}{1.4}$	$\frac{0.01 - 7.1}{3.5}$
Выпуск №2	2.9	$\frac{0.4 - 2.3}{1.0}$	$\frac{0.1 - 2.0}{0.3}$	$\frac{0.01 - 8.1}{0.2}$
Дренаж канава	3.3	$\frac{0.3 - 1.5}{0.7}$	$\frac{0.07 - 1.4}{0.3}$	$\frac{0.04 - 2.5}{1.1}$

Примечание: \* - в числителе пределы колебаний, в знаменателе – среднегодовые содержания (12 измерений).

### *Братское водохранилище*

По-прежнему остаются высокими концентрации ртути в воде вдоль левого берега р. Ангары в районе выпусков «Усольхимпром» в 20-30 м ниже выпуска 1 (9,6 ПДК), в 20-30 м ниже выпуска 2 (2,5 ПДК), в 20-30 м ниже дренажной канавы (1,9 ПДК), а в 1,5 км ниже

по течению 1 ПДК. Проведение определения форм ртути в районе «Усольехимпром» показало, что с тонкой взвесью и коллоидами связано около 77 % ртути, грубодисперсная фаза переноса составляет 9 %.

Благодаря высокой самоочищающей способности водоема прослеживается уменьшение содержания ртути по его длине. Так уже в точке находящейся в 5 км по левому берегу от выпусков содержания ртути в воде водохранилища уменьшается до 0,0044 мкг/дм<sup>3</sup> и становится близким к среднему значению по водохранилищу 0,004 мкг/дм<sup>3</sup>. На этом участке происходит сброс и закрепление токсиканта на терригенной взвеси.

Таким образом, сточные воды предприятия «Усольехимпром» после закрытия цеха ртутного электролиза продолжают влиять на состав воды и донных отложений р. Ангары и водохранилища, т.к. водоотводная система предприятия и очистные сооружения загрязнены ртутью. Основная масса ртути в магистральных переносится в форме взвеси. Во взвешенном материале находится около 35 % ртути, содержащейся в форме устойчивой к окислению, а до 60 % является более окисляемой, т.е. может происходить ее «высвобождение» и переход из твердой фазы в растворимую форму.

#### *Литература:*

Коваль П.В., Бутаков Е.В., Виноградова Т.П., Пастухов М.В., Удодов Ю.Н. Ртуть в биогеохимическом цикле Братского водохранилища и экологические последствия ртутного загрязнения // В монографии «Изменения окружающей среды и климата природной», Т.4. Процессы в биосфере:..., Москва.-2008.-С.97-113.

Коваль П.В. Геоэкология: воздействие сосредоточенного источника ртутного загрязнения на компоненты природной среды Приангарья / Е.А. Руш, Ю.Н. Удодов, Г.П. Королева, Л.Д. Андрулайтис, Р.Х. Зарипов // Инженерная экология.–2004.№ 4.С.18-45.

Таусон В.Л. Уровни содержания, характер распределения и формы нахождения ртути как индикаторы источников ртутного загрязнения природной среды / В.Ф. Гелетий, В.И. Меньшиков // Химия в интересах устойчивого развития.–1995.-№ 3.–С.151-159.

# БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ КРУГОВОРОТА АЗОТА В ЭКОСИСТЕМЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Верхозина Е.В.

*Институт земной коры СО РАН,  
ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033, [verhel@crust.irk.ru](mailto:verhel@crust.irk.ru).*

Круговорот азота представляет собой взаимосвязанную цепь реакций превращения различных форм азота, ведущая роль, в осуществлении которых принадлежит микроорганизмам. Азотфиксация – процесс пополнения экосистемы азотом. Способностью к азотфиксации обладает широкий круг аэробных и анаэробных бактерий. Все они имеют похожий биохимический механизм фиксации молекулярного азота. Денитрификация представляет собой единственный биохимический процесс, ведущий к обеднению водоема азотом, что играет важную роль в процессах самоочищения экосистемы. Только имея данные о количественном состоянии процессов, ведущих к накоплению или освобождению азота, можно составить заключение о содержании азота в экосистеме. Эти знания имеют значение для развивающихся направлений по регулированию экосистем с целью контроля качества воды или увеличения первичной продуктивности водоема. Нужно отметить, что содержание отдельных форм азота в воде сильно меняется по сезонам года и зависит от развития планктона, полноты и характера циркуляции воды в водоеме, а, следовательно, от поступления азота из грунта, от притока его с водосборного бассейна и т.д. Вместе с тем, содержание общего азота, а часто и его отдельных соединений из года в год остается для одного и того же озера величиной постоянной.

Однако, в силу целого ряда причин, первые измерения процессов азотфиксации и денитрификации на озере Байкал начались только в 1987 г. (Верхозина и др., 1987). Круговорот и баланс биоорганического азота в Байкале не были изучены до настоящего времени, главным образом, вследствие полного отсутствия измерений скоростей азотфиксации и денитрификации.

В озере Байкал гидрохимическими исследованиями (Вотинцев, 1961) было установлено, что в воде озера существует довольно устойчивая сезонная цикличность динамики азота. С началом развития весеннего (март-апрель) фитопланктона, преимущественно диатомового, содержание нитратного азота в трофогенном слое озера довольно быстро понижается. В годы массового развития фитопланктона, содержание нитратов в воде равняется так называемому аналитическому нулю. После вскрытия озера

ото льда идет обогащения нитратным азотом за счет поступления их из нижележащих слоев воды при ветровом и термическом перемешивании, и за счет регенерации из отмирающих клеток водорослей. Летом (июнь-июль) наблюдается повышенное содержание нитратов (до 30-40 мг/м<sup>3</sup>) в слое 0-50 м, с последующим понижением в слое 50-100 м и новым ростом в нижележащих слоях. После летней вспышки (июль-сентябрь) развития фитопланктона содержание нитратного азота в верхних слоях воды вновь резко падает. В последующие месяцы наблюдается новый рост содержания нитратов, достигающих максимума зимой (30-40 мг/м<sup>3</sup>). После накопления в воде нитратов, вновь создаются условия для развития весеннего комплекса фитопланктона. Содержание нитратного азота значительно колеблется из года в год, но сезонная динамика азота сохраняется, благодаря деятельности микроорганизмов. В Байкале был подмечен факт одновременного повышения концентрации нитратов в воде и увеличения интенсивности фотосинтеза (Вотинцев и др., 1969). Массовое развитие водорослей в Байкале наступает при максимальном накоплении в воде нитратов. Такая устойчивая сезонная цикличность динамики азота была бы невозможна без биогеохимических процессов, протекающих в озере.

Проведенные на Байкале исследования показали слабое течение процессов азотфиксации и денитрификации в литоралии и пелагиали озера (А.П. Романовой 1959; Верховина, 1984, 1985). Более поздние исследования, проведенные современными методами показали, что активность азотфиксации в грунтах Байкала изменялась от  $0,025 \times 10^{-3}$  до  $2,58 \times 10^{-3}$  мкмоль азота/г. в сут. Можно отметить высокую вариабельность активности азотфиксации в грунтах Байкала. В колонках байкальских грунтов, активность азотфиксации имеет место во всех исследуемых пробах до 60 см и более. Также, на всех горизонтах были выявлены азотфиксаторы, активность и численность которых очень сильно варьируют в вертикальном распределении.

В целом, можно отметить, что активность азотфиксации в озере Байкал в донных осадках выше на порядок по сравнению с водной толщей. Константы скоростей процессов азотфиксации и денитрификации обнаруживают столь же значительную пространственно-временную изменчивость, как и изменчивость планктонной системы озер, что не наблюдается в мелководных озерах. Экосистема донных осадков как бы сбалансирована и процесс азотфиксации повышается при низком содержании аммонифицирующих бактерий а, следовательно, и иона аммония в среде. При повышении органического углерода (легко гидролизуются фракции) процесс азотфиксации увеличивается, но до определенного уровня, и далее осадок накапливается, но не меняется.

Как следует из результатов исследований, изменчивость бактерио-и-фитопланктона Байкала в пространственно-временном аспекте достигает трех порядков величины, тогда как пространственная и временная изменчивость биогенных элементов не превышает порядка величины (Кожова, Бейм, 1993). В Байкале, органический азот также не обнаруживает столь сильной пространственно-временной изменчивости, как биомасса фитопланктона. Поэтому становится ясно, что лимитирующим фактором является многоступенчатый, связанный с атмосферой процесс фиксации азота. Можно отметить, что константы скоростей процессов азотфиксации и денитрификации обнаруживают столь же значительную пространственно-временную изменчивость, как и изменчивость планктонной системы озера.

Меньшие и большие значения  $K$  характеризуют соответственно малопродуктивные и высокопродуктивные районы акватории озера Байкал. В Байкале флуктуации концентраций биогенных элементов в 95-% доверительном интервале не превышают 10 раз, т.е. порядка величины. По нашему мнению это означает, что развитие фито-и бактериопланктона Байкала лимитируется не только и не столько сложившимися за огромный период времени концентрациями биогенных элементов (углерод, азот, фосфор, кремний), а процессом образования органического вещества, лимитирующей стадией которого является процесс фиксации атмосферного, растворенного и связанного в верхнем слое донных отложений, азота. Однако, как для отдельных котловин, так и для всей акватории озера, соотношение азот/фосфор не превышает 8 (Jorgensen, 1985). Таким образом, в современном понимании лимитирования развитие планктона в экосистеме озера Байкал лимитируется по азоту, поскольку соотношение N/P менее 7 (Folkner et al., 1991; Verkhovina et al., 1992).

Вклад биогеохимических процессов в общий баланс азота в экосистеме озера Байкал более существенен, чем предполагалось ранее. Однако, баланс азота в озере Байкал очень зависит от времени, даже скорее от климатических изменений такие, как урожайные и неурожайные по фитопланктону годы (Верховина и др., 2000), хотя вклад процессов фиксирования азота бактериопланктоном соизмерим с содержанием растворимых форм азота в озерах.

*Работа поддержана грантами РФФИ: № 05-05-64749; Экспедицией РФФИ 2008 г.; Экспедиции СО РАН- 2007 и 2008 г.*

#### *Литература:*

Верховина В.А. Микроорганизмы круговорота азота в воде Байкала // Экологические аспекты водной микробиологии. Н.-1984.-С.10-18.

Верхозина В.А. Влияние антропогенного фактора на микробиальные процессы круговорота азота // Совершенствование регионального мониторинга состояния оз. Байкал. Л.-1985.-С.66-70.

Верхозина В.А., Одинцов В.С., Илялетдинов А.Н. Фиксация азота и денитрификация в грунтах Южного Байкала // Изв. АН КазССР.-1987.-№ 5.-С.51-55.

Verkhosina V.F., Kusner Yu.S., Lazo F.I. Diagenesis of organic material recent sedimentation recent sedimentation rates in the lake Baikal. // In Thermodynamics of natural processes. Novosibirsk.-1992.-p.35.

Верхозина В.А., Куснер Ю.С., Павлова Т.В., Потемкин В.Л. Проявление климатической изменчивости в периодичности урожайности планктона озера Байкал. // ДАН 2000. Т. 374. № 2. С. 252-254.

Вотинцев К.К. Гидрохимия озера Байкал // М.: Изд-во АН СССР.-1961.-311 С.

Вотинцев К.К., Мещерякова А.И., Богданов В.Т. Биогенные элементы и первичная продукция пелагиали Северного Байкала // Гидробиолог. ж.-1969.-Т.5.-N. 4.-С. 25-30.

Кожова О.М., Бейм А.М. Экологический мониторинг Байкала // М.: Экология.-1993.-351 с.

Романова А.П. Сезонная динамика круговорота азота в водной толще и грунтах литорали оз.Байкал. //Тр. 6-ого Совещания по проблемам биологии вод. ИБВВ и ЗИН. М.-Л.-1959.-С.159-167.

Folkner K.K., Measures C., Herbelin S.E., Edmond J.M., and Weiss R.F. The major and minor element geochemistry of Lake Baikal. //Limnolol. and Oceanog.-1991.-V.36.-N.3.-P.413-423.

Йоргенсен С. Э. Управление озерными системами // М.: Агропромиздат.-1985.-155 с.

## **ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МАКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ Г. СВИРСКА (ЮЖНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)**

Гордеева О.Н.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского 1а, Иркутск, 664033, [gordeeva@igc.irk.ru](mailto:gordeeva@igc.irk.ru)*

При изучении техногенно нарушенных почв особое значение приобретает рассмотрение форм нахождения химических элементов (ХЭ), что позволяет оценивать их подвижность и биодоступность. Условно формы нахождения ХЭ могут быть разделены на подвижные и закрепленные. Элементы, сорбированные глинистыми минералами, оксидами и гидроксидами Fe, Mn и Al, карбонатами, сульфидами и некоторыми другими веществами почв, как правило, обладают невысокой подвижностью и доступностью для растений (Кабата-Пендиас, 1989; Кузнецов, 1990). Подвижность элементов, входящих в состав органических соединений, зависит от природы связи между органическими лигандами и атомами ХЭ (Орлов, 2005). В некоторых случаях образование металлоорганических соединений сопровождается уменьшением (гуматы), а в других увеличением подвижности и биодоступности элемента (хелатные, метилированные формы).

Под подвижностью ХЭ понимается способность их переходить из состава твердых фаз почвы в жидкую фазу. Подвижные формы ХЭ мигрируют в почвах в виде свободных ионов или в составе ионных соединений, извлекаемых различными растворителями, действие которых подобно природным растворам, контактирующим с корнями растений (Алексеевко, 2000).

Целью данной работы стало изучение форм нахождения тяжелых металлов и макроэлементов и особенностей их миграции в почвах г. Свирска.

На территории г. Свирска расположены отвалы огарков мышьяка бывшего Ангарского металлургического завода (АМЗ) по производству мышьяка для нужд обороны. Завод действовал до 1949 года. Разрушенные здания завода и прилегающие к ним отвалы по-прежнему остаются в черте города, в 500 м от реки Ангары. В конце 1990-х годов отвалы использовались для отсыпки дорог в Свирске и его окрестностях. Крайне высокие содержания тяжелых металлов в почвах вблизи отвалов обуславливают научный интерес к данному объекту.

Для изучения форм миграции ХЭ были отобраны техногенные (техноземы вблизи отвалов), сельскохозяйственные (почвы дачных участков) и лесные (вблизи города) почвы Свирска. Для сопоставления изучены пахотные почвы, расположенные в ~15 км от свирской техногенной аномалии (пос. Михайловка). Сельскохозяйственные и лесные почвы представлены черноземом выщелоченным.

Почвенные образцы отбирали на глубину 0-60 см из горизонтов А0, Апах, А, В, высушивали до комнатной температуры и без истирания подвергали анализу. Валовые содержания Si, Ti, Al, Fe, Zn, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, S, Ba определены рентгенофлуоресцентным неdestructивным методом; Pb, Cu, Cr, V, Ni, Co, Cd, As – атомно-абсорбционным методом на спектрометре модели Perkin-Elmer-503. Определено рН воды почв на рН-метре с электродом ЭСК-10601 и ЭСК-10602.

Формы ХЭ выделяли по методике (Кузнецов, 1990) с некоторыми изменениями. Были выделены следующие фракции: легкообменная, карбонатная, органическая, Fe-Mn-гидроокислов и адсорбированных на них элементов, нерастворимый остаток. Согласно данной методике наиболее подвижной и доступной для растений является легкообменная фракция элементов. Элементы, связанные с карбонатами, Fe-Mn-гидроокислами и органическим веществом почв обладают меньшей подвижностью и представляют собой ближайший резерв питания растений. Наименее подвижны и доступны для растений элементы, находящиеся в нерастворимом остатке (труднорастворимые силикаты). Определение содержаний ХЭ в выделенных фракциях проведено атомно-абсорбционным методом.

Как показали исследования, техноземы характеризуются крайне высокими валовыми содержаниями As, Pb, Cd, Cu и Zn в верхнем слое. Максимальная зафиксированная концентрация As в слое 0-10 см техноземов – 21400 мг/кг, Pb – 207 000 мг/кг, Cd – 16 мг/кг, Cu – 1050 мг/кг, Zn – 3039 мг/кг, что значительно выше предельно-допустимых норм. Содержания Cr в техногенных почвах составляют 1,76 ПДК. По мере удаления от отвалов, а также в более глубоких слоях почв, концентрации тяжелых металлов уменьшаются на 1-4 порядка. В почвах условно-фонового участка (пос. Михайловка) содержания изученных тяжелых металлов, за исключением As, ниже ПДК.

Распределение ХЭ по различным фракциям происходит неоднозначно. Основная часть тяжелых металлов в почвах вблизи отвалов находится в нерастворимом остатке и связана с Fe-Mn-гидроокислами, в больших количествах присутствующих на поверхности этой почвы. Подкисление верхнего слоя техногенных почв привело к увеличению подвижности всех изученных химических элементов. По мере удаления от отвалов

реакция почв становится нейтральной или слабощелочной. Одновременно уменьшается и подвижность тяжелых металлов, достигая минимума в условно-фоновых почвах.

Содержание легкообменной, наиболее подвижной, фракции Pb в почвах вблизи отвалов – 4,4 мг/кг, в пахотном горизонте почв дачных участков в г. Свирске – 0,33 мг/кг, в почвах лесного массива вблизи г. Свирска – 0,13 мг/кг, в условно-фоновых почвах – 0,115 мг/кг. В огородных почвах и в почвах под лесом возрастает роль органического вещества черноземов как естественного геохимического барьера, ограничивающего подвижность Pb.

Содержание легкообменной фракции As высокое в техногенных почвах (6,88 мг/кг), но еще более увеличивается в почвах дачных участков (9,5 мг/кг) при общем снижении его в других фракциях и в вале. Это стало причиной увеличения содержаний As в овощах и травах г. Свирска.

Максимальная подвижность Cd отмечена для техногенных почв, где содержание его в легкообменной фракции составляет 2,13 мг/кг. По мере удаления от отвалов подвижность Cd снижается за счет сорбции органическим веществом почв, Fe-Mn-гидроокислами и вхождения в состав нерастворимого остатка. Тем не менее, благодаря высокой подвижности в окружающей среде, биодоступность Cd достаточно высока и мало зависит от содержания его в почвах.

Доля подвижных форм Zn и Cu максимальна в техноземах вблизи отвалов (149 и 41,3 мг/кг, соответственно) при самых высоких валовых концентрациях в этих почвах. В остальных изученных почвах подвижность их снижается на 1-2 порядка. Отличительной чертой поведения Cu в почвах, особенно удаленных от отвалов, является преимущественное закрепление ее органическим веществом, а Zn – аморфными гидроокислами Fe и Mn.

Содержание Fe в почвах не нормируется, хотя избыток этого металла вреден для растений. По величине относительной атомной массы этот элемент относится к группе тяжелых металлов. Концентрации Fe в легкообменной форме в изученных почвах составляют сотые доли процентов и имеют тенденцию к увеличению при удалении от отвалов. Преобладающими формами нахождения Fe в изученных почвах являются остаточная и гидроокисная. Это свидетельствует о нахождении Fe в почвах в составе различных минералов и малорастворимых соединений, в том числе оксидов и гидроксидов, обладающих способностью сорбировать на своей поверхности многие тяжелые металлы. Формы нахождения макроэлементов в почвах Южного Прибайкалья в настоящее время мало изучены. Многие из элементов этой группы являются важными

компонентами питания растений, избыток и недостаток которых может вызвать стрессовые состояния у растений, вплоть до полной их гибели.

Содержание макроэлементов в почвах в большой степени определяется составом материнских пород; характерна и биогенная аккумуляция, особенно для элементов с повышенной биофильностью (Са, К, Мп, Р). В связи с этим валовые концентрации макроэлементов в изученных почвах остаются высокими, независимо от типа ландшафта – техногенного, лесного или сельскохозяйственного. Распределение их по фракциям более однообразное, чем для ТМ. Эта группа элементов больше связана с нерастворимым остатком, чем ТМ, что особенно характерно для Al, К и Na.

Концентрации макроэлементов в легкообменной форме увеличиваются при удалении от техногенных отвалов. Для некоторых элементов (Са, Mg, Мп) это характерно и для валовых содержаний.

В изученных почвах установлен дефицит таких важных элементов питания растений, как подвижные Р и К. Содержание их в легкообменной фракции сельскохозяйственных и лесных почв – 19,8-73,5 и 20,3-43 мг/кг (при норме 131 и 150 мг/кг (Иванов, 1994; Барбер, 1988)), соответственно. Самой высокой подвижностью в почвах обладают Са и Mg. Концентрации их в легкообменной фракции – до 5750 и 1325 мг/кг, соответственно. Самой низкой подвижностью обладает Al. Содержание его в легкообменной фракции находится ниже предела обнаружения.

Таким образом, почвы техногенных и природных ландшафтов Южного Прибайкалья характеризуются различным соотношением подвижных и закрепленных форм ХЭ, которое зависит как от наличия тех или иных сорбционных барьеров, так и от химических свойств самих элементов.

#### *Литература:*

- Алексеев В.А. Экологическая геохимия // М.: Логос.-2000.-627 с.
- Барбер С.А. Биологическая доступность питательных веществ в почве. Механистический подход // М.: Агропромиздат.-1988.-376 с.
- Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов // М.: Изд-во «Недра».-1994.-Т. 2.-304 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях // М.: Мир.-1989.-439с.
- Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях // Минск: Наука и техника.-1990.-88 с.
- Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв // М.: Высш. Шк.-2005.-558 с.

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ОКРАИННЫХ МОРЕЙ АРКТИКИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Иванов М.В.

*Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН,  
ул. Балтийская, 43, Владивосток, 690041, [kirov-max@mail.ru](mailto:kirov-max@mail.ru)*

Изучение распределения ртути в донных осадках является важным в связи с использованием ее как индикатора ряда эндо- и экзогенных процессов. Этот металл служит и известным показателем степени экологического состояния окружающей среды. Подсчитано, что подавляющая доля ртути в океаны и их донные осадки поступает из атмосферы, куда, в свою очередь, она может привноситься из антропогенных и природных источников. Антропогенная составляющая баланса ртути в атмосфере и ее территориальные и временные вариации изучены достаточно детально (Dastoor, Larocque, 2004). Природная составляющая в атмосфере оценена лишь качественно, а баланс поступления ртути в моря, учитывающий потоки ее со дна, освещен недостаточно. Значительная часть ртути в моря поступает со стоком речных и промышленных вод.

Для сравнительных исследований были выбраны три морских полигона, разнотипных по характеру поступления и накопления ртути. Один в Арктической части России и США (Чукотское море и прилегающая часть Северного Ледовитого океана), два в Дальневосточной части России (Охотское море, котловина Дерюгина; Японское море, залив Петра Великого). Чукотское и Охотское моря являются в определенной мере эталонными объектами для изучения процессов поступления и накопления ртути в донных осадках практически без влияния техногенной составляющей. Так, в водосборных бассейнах рек, впадающих в Чукотское море, нет средних и крупных промышленных предприятий. Котловина Дерюгина специфична также современными газогидротермальными проявлениями, из которых поступает ртуть в морскую воду и осадки. Залив Петра Великого выступает объектом, который находится в зоне атмосферного разноса антропогенной ртути из стран юго-восточной Азии. Но более всего, он примечателен поступлением в течение многих десятилетий неочищенных сточных вод “Большого Владивостока”.

В работе использованы пробы донных осадков, отобранные лично или при участии автора в экспедициях на НИС «Профессор Хромов» в 2004., ГИСУ «Север» в 2006 г., НИС «Малахит» в 2004-2008 г.г., а также из коллекции ТОИ ДВО РАН (рейсы НИС «Академик

Несмеянов» в 1993 г., «Академик Лаврентьев» в 1996 и 2002 г.г., ГС «Маршал Геловани» в 1999 г., НИС «Профессор Хромов» в 2002 г.). Пробоотбор осуществлялся дночерпателями, гравитационными и гидростатическими трубками. Изучались также пробы, отобранные дночерпателем в 46 рейсе НИС «Профессор Хромов» в 2002 г. (любезно предоставлены Дударевым О.В.), и пробы, отобранные дночерпателями и трубками в 1ой и 2ой Арктических китайских экспедициях (любезно предоставленные Wang Rijang).

Для определения содержания ртути в лабораторных и экспедиционных условиях использовался атомно-абсорбционный анализатор ртути РА-915+. Его приставка РП-91С позволила определять содержание ртути в твердой фазе, методом пиролиза. Нижний предел обнаружения – 0,5 нг/г. Стандартными образцами на ртуть служили ГСО 7183-957 и 7263-96. Внешний контроль выполнялся в лаборатории фирмы-производителя (ООО Люмэкс, г. Санкт-Петербург).

Статистические параметры распределения были рассчитаны с помощью программы GeoStat (версия 7.06).

Обобщенные вариограммы распределения ртути для всех трех полигонов характеризуется одномодальностью и правосторонней скошенностью в область низких содержаний.

Типичный уровень содержания химического элемента, в данном случае Hg, считается среднефоновым содержанием – Сф. Его еще называют фоновым содержанием или фоном. Нами этим показателем принято медианное содержание т.е.  $S_f = S_{me}$ . При его оценке аномальные и ураганные содержания не принимались во внимание.

Пробы Арктического полигона подразделены на: 1) пробы до глубин 50 м (n=116); 2) в интервале глубин 50-100 м (n=59) и 3) в интервале глубин 100-4000 м (n=24). Содержания Hg в целом для данного полигона варьируют от 6 до 90 нг/г. При среднем и медианном (фон) содержаниях, соответственно 29 и 26 нг/г.

Содержания, превышающие фон в 1-2 раза, приурочены к глубинам 50-100 м. Превышение над фоном в 2-3 раза характерно для глубоководных частей полигона (100-4000 м). По всей видимости, выявленные здесь аномалии Hg обусловлены влиянием эндогенных процессов, связанных с Чукотко-Берингоморской и Аляскинской системами грабен-рифтов района каньонов Геральд и Барроу. Вариации содержаний ртути связаны с гранулометрическим составом осадков. В южной мелководной части (0-50 м) Чукотского моря преобладают пески, обладающие невысокой сорбционной способностью.

Севернее, в глубоководной части полигона (100-4000 м), распространены илы, которые накапливают ртуть.

Пробы Охотского полигона подразделяются на: 1) пробы до глубин 250 м (n=12); 2) в интервале глубин 250-1450 м (n=22) и 3) в интервале 1450-1750 м (n=17). Содержания Hg в целом для данного полигона варьируют от 6 до 167 нг/г. При среднем и медианном (фон) содержании, соответственно 48 и 29 нг/г. Ураганное содержание для данного полигона составляет 371 нг/г (Иванов и др., 2007).

На глубинах до 250 метров содержания Hg в осадках не превышают 12 нг/г. С увеличением глубины залегания поверхностных осадков содержания ртути в них существенно увеличивается до 75 нг/г. В самой котловине Дерюгина (глубина 1450-1750 м) оно достигает 150 нг/г.

Пробы Японского полигона подразделяются на: 1) пробы до глубин 20 м (n=57); 2) в интервале 20-50 м (n=62); 3) пробы с глубины более 50 м (n=14) и 4) пробы прибрежной части в зоне прямого влияния города Владивосток (n=17). Содержания Hg в целом для этого полигона варьируют от 6 до 145 нг/г. При среднем и медианном (фон) содержании, соответственно 48 и 13 нг/г. Ураганные содержания для данного полигона составляют 800 и 1500 нг/г.

Обработка геохимических данных в частности показала, что содержания ртути изменяются с глубиной локализации осадков. В Арктическом и Охотском полигонах содержания ртути растут от мелководной зоны к более глубоководным участкам, а в Японском полигоне наблюдается обратная тенденция.

Автор благодарит своего научного руководителя д.г.-м.н. А.С. Астахова за помощь в организации экспедиционных работ и обсуждении материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 09-05-98555-р-восток-а и ДВО РАН 09-III-B-07-355.*

#### *Литература:*

Иванов М.В., Аксентов К.И., Астахов А.С. Распределение ртути в донных осадках Дальневосточных морей. Дальневосточные моря России: в 4 кн.// кн. 3: Геологические и геофизические исследования/ отв. Ред. Р.Г. Кулинич.–2007.–С.461-472.

Dastoor A.P., Larocque Y. Global circulation of atmospheric mercury: a modeling study// Atmospheric Envir.-2004.-V.38.-147-161.

## ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СОВРЕМЕННЫХ И ИСКОПАЕМЫХ КОСТНЫХ И ЗУБНЫХ ТКАНЕЙ МЛЕКОПИТАЮЩИХ

Киселева Д.В., Вотяков С.Л., Смирнов Н.Г., Садыкова Н.О.

*Институт геологии и геохимии УрО РАН,  
пер. Почтовый, 7, Екатеринбург, 620075, [Kiseleva@igg.uran.ru](mailto:Kiseleva@igg.uran.ru),  
[votyakov@igg.uran.ru](mailto:votyakov@igg.uran.ru)*

*Институт экологии растений и животных УрО РАН,  
ул.8 марта, 202, Екатеринбург, 620144, [NSmirnov@ipae.ru](mailto:NSmirnov@ipae.ru)*

После смерти и последующего захоронения костных тканей в осадках начинается процесс гидролитической деградации их органических компонентов; благодаря высокой пористости костей неорганические компоненты, входящие в их состав, также находятся в состоянии химического обмена с осадочной средой. Эти процессы определяются химическими и гидрологическими условиями среды осадконакопления и сильно зависят от температурных факторов; на изучении «скоростей» и геохимических особенностей процессов разложения ископаемых костных тканей основаны некоторые методы их датирования, а также методики реконструкции условий окружающей среды (палеосреды), в которой происходило формирование отложений; в последние годы все большее внимание привлекает возможность анализа особенностей экологических условий проживания животных (как современных, так и древних) на основе разностороннего анализа состава и структуры биоминеральных остатков (в том числе ископаемых) с привлечением новейших физических и физико-химических методов исследования.

**Цель работы** – исследование микроэлементного состава современных и ископаемых костных и зубных остатков мелких млекопитающих как основы для реконструкции условий фоссилизации, анализа временной и пространственной смешанности остатков.

**Объекты исследования** – материал из пещер уральского региона (46 проб): серия костных остатков (нижних челюстей) и зубов (резцов и моляров) водяных полевок (*Arvicola terrestris*), лесных полевок (*Clethrionomys*), копытного лемминга (*Dicrostonyx torquatus*) и ондатры (*Ondatra zibethicus*) с разных глубин залегания и возраста захоронений (от современных до ископаемых с возрастом в десятки тысяч лет) из зоогенных отложений в карстовых полостях (детальные описания местонахождений приведены в (Смирнов, 1996); в сравнительных целях изучены нижние челюсти

вымерших *Allophajomys pliocaenicus* из аллювиального местонахождения Скородум (р. Иртыш, Тюменская область), а также *Cylindrodontidae* из пустынного местонахождения Атамбазчинк; для ряда местонахождений исследован микроэлементный состав пород, вмещающих костные остатки.

**Метод исследования** – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (прибор ELAN 9000); использовалась схема микроволнового разложения костных и зубных остатков по методике (Вотяков и др., 2008).

**Микроэлементный состав костных остатков.** Получены данные по содержанию в пробах 50 макро-, микро- и ультрамикроэлементов; установлено, что наибольшее различие между разновозрастными образцами наблюдается преимущественно по содержанию редкоземельных (РЗЭ) и некоторых высокозарядных элементов (Sc, Y, Zr, Hf, Ta, Th, U); на рис.1-2 представлены вариации суммарного содержания, соотношения легких и тяжелых РЗЭ и их типичные распределения в ископаемых костных остатках из различных местонахождений. Показано, что содержание микроэлементов в костях увеличивается почти на четыре порядка в ряду от современных и позднеголоценовых к самым древним. Проведен факторный анализ содержания элементов в образцах нижнечелюстных костей; рассмотрены вариации содержания микроэлементов в разных частях скелета одной особи – в диастемальной и альвеолярной частях челюсти, в зубной ткани (в резцах). Проведены сопоставления содержаний элементов в костной ткани и вмещающей ее породе; выполнены оценки скоростей накопления высокозарядных элементов (в ppm/тыс. лет); показано, что этот показатель удовлетворительно отражает степень синхронности остатков внутри однородных слоев в пределах одного местонахождения. Предприняты попытки оценить механизмы накопления микроэлементов в костной ткани. Рассчитаны геохимические индикаторы  $\Sigma(\text{REE})_n$ ,  $(\text{LREE}/\text{HREE})_n$ ,  $(\text{La}/\text{Sm})_n$ ,  $(\text{La}/\text{Yb})_n$ ,  $\text{Y}/\text{Ho}$ ,  $(\text{Dy}/\text{Yb})_n$ ,  $(\text{Na}+\text{Mg})/\text{Ti}$ , а также значения европиевых ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ ) и цериевых ( $\text{Ce}/\text{Ce}^*$ ) аномалий. Установлено, что состав РЗЭ в изученных костных остатках, по-видимому, не был значимо изменен, т.е. их перекристаллизация в ходе диагенеза маловероятна; в более древних образцах преобладает механизм замещения РЗЭ в решетке гидроксиапатита кости, а в более молодых – адсорбция на поверхности кости. Для РЗЭ в исследованных костных и зубных тканях характерен эффект значительного фракционирования; большинство образцов обогащены тяжелыми РЗЭ ( $\text{LREE}/\text{HREE}<1$ ) и имеют  $\text{Y}/\text{Ho}$  отношения выше первичного хондритового, что позволяет предположить активную роль комплексообразования при

фракционировании РЗЭ и перенос ионов РЗЭ во флюиде в комплексной, а не в ионной форме.

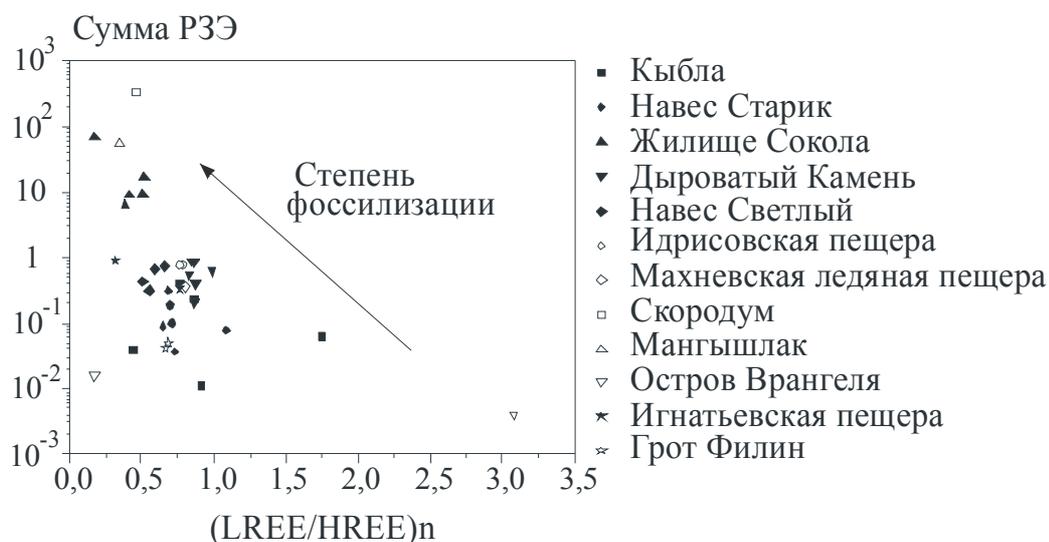


Рис.1. Вариации суммарного содержания РЗЭ и соотношения легких и тяжелых РЗЭ в ископаемых костных остатках и зубах из различных местонахождений.

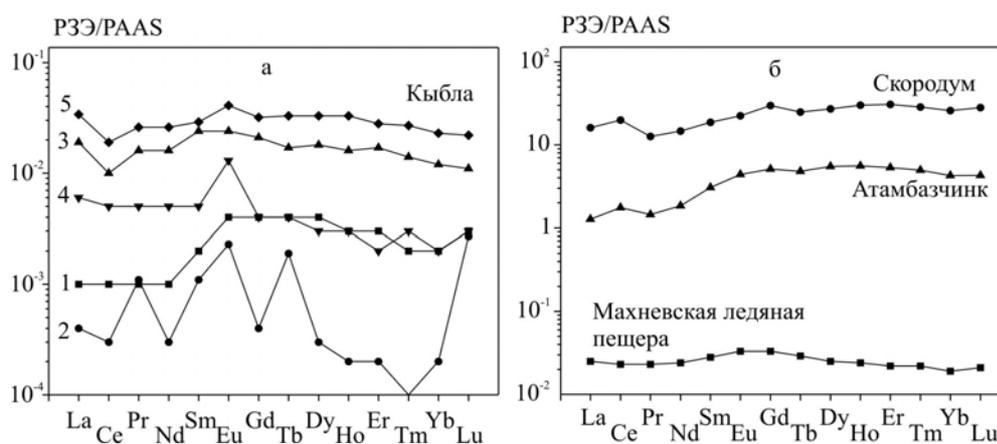


Рис.2. Распределение РЗЭ в ископаемых зубных и костных остатках из различных местонахождений: (а) – Кыбла 2, нижние челюсти водяной полевки *Arvicola terrestris* (1-5) (поздний голоцен); (б) - Махневская ледяная пещера, нижняя челюсть водяной полевки *Arvicola terrestris* (радиоуглеродная датировка 36-41 тыс. лет); Скородум, нижняя челюсть ископаемого *Allophajomys pliocaenicus* (ранний плейстоцен); Атамбазчинк, нижняя челюсть ископаемого *Cylindrodontidae* (олигоцен).

Показано, что наиболее древние образцы, содержащие наибольшие количества урана (10-300 мкг/г), соответствуют восстановительным условиям захоронения ( $Ce/Ce^* > 1$ ); в более молодых костных остатках обстановка соответствует окислительным условиям, в которых уран, вероятно, находится в форме уранил-иона  $UO_2^{2+}$ , характеризующегося высокой лабильностью; полученные данные необходимо учитывать при использовании метода химического датирования костных остатков, широко

применяемого в археологии и основанного на оценках содержания в них урана (Вагнер, 2006). Проанализированы вариации в костных остатках отношения содержаний подвижных катионов к неподвижным, в частности, величины  $(\text{Na}+\text{Mg})/\text{Ti}$ , на изменениях с возрастом которой основан еще один метод химического датирования (Вагнер, 2006); предложена диаграмма  $(\text{Na}+\text{Mg})/\text{Ti}$ –сумма РЗЭ; установлено, что в целом наблюдается обратно пропорциональная зависимость между этими величинами, что позволяет предположить предпочтение механизма замещения катионов натрия и магния ионами РЗЭ в решетке гидроксиапатита кости на поздних (конечных) стадиях фоссиллизации (пробы из местонахождения Жилище Сокола, Атамбазчинк, Скородум) с возрастными захоронениями порядка десятков-сотен тысяч лет, что подтверждает и диаграмма  $(\text{La}/\text{Sm}-\text{La}/\text{Yb})$  в ископаемых костных остатках из различных местонахождений.

**Выводы.** На серии показательных образцов из опорных разновозрастных местонахождений костных остатков в карстовых полостях Северного и Среднего Урала изучена динамика изменения их микроэлементного состава при фоссиллизации; показано, что скорость накопления в тканях РЗЭ - наиболее перспективный показатель для оценки их относительного возраста; в совокупности с некоторыми другими элементами (уран, натрий, магний, титан и др.) рассчитанные индексы (геохимические индикаторы) процессов фоссиллизации дают информацию для проведения хронологических и пространственных сопоставлений костного материала.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 07-05-00097а, 08-04-00663, а также программ «Происхождение и эволюция биосферы», Программы УрО РАН с ДВО РАН «Применение анализа стабильных изотопов углерода, кислорода и азота костных остатков наземных млекопитающих для палеоэкологических и палеоклиматических реконструкций четвертичного периода».

#### *Литература*

Вагнер Г.А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории // Москва: Техносфера.–2006.–576 с.

Вотяков С.Л., Смирнов Н.Г., Киселева Д.В., Шагало Е.С., Садыкова Н., Главатских С.П., Быков И.В., Чердниченко Н.В., Березикова О.А. Кристаллохимия, микроморфология и свойства биоминералов костных остатков млекопитающих четвертичного периода // Ежегодник-2007.-Институт геологии и геохимии им. Акад. А.Н. Заварицкого: Информационный сборник научных трудов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН.-2008.-С.230-238.

Смирнов Н.Г. Разнообразие мелких млекопитающих Северного Урала в позднем плейстоцене и голоцене / Н.Г. Смирнов // Материалы исследования по истории современной фауны Урала, Екатеринбург.– 1996.–С.39-83.

# ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОГО ПОСТУПЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ОЛОВЯННЫХ РУД МЕТОДОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ СОЛНЕЧНОГО И ФЕСТИВАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ (Г. КОМСОМОЛЬСК-НА-АМУРЕ, РФ)

Костина А.М.<sup>1</sup>, Савченко А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,  
пр-т 100-летия Владивостоку, 159, Владивосток, 690022,  
[alyona5vbc@mail.ru](mailto:alyona5vbc@mail.ru);*

<sup>2</sup>*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичёва,  
Балтийская, 43, г. Владивосток, 690044, [alsav@poi.dvo.ru](mailto:alsav@poi.dvo.ru).*

Горнорудная промышленность в Комсомольском районе развивается около 60 лет. Это привело к созданию крупномасштабной горнопромышленной техногенной системы, под влиянием которой оказались жилые зоны — пос. Горный и г. Солнечный (Зверева, 2008). В результате деятельности человека активизировались процессы гипергенеза, которые приводят к загрязнению окружающей среды тяжёлыми металлами. Основным источником поступления этих металлов являются хвосты (отходы горнорудной промышленности), в которых интенсивно идут процессы окисления сульфидов, гидролиза и образование вторичных (техногенных) минералов. Главными сульфидными минералами, которые в процессе гипергенеза интенсивно окисляются, являются сульфиды: пирит, пирротин, арсенопирит, халькопирит, галенит и сфалерит. Образуются гипергенные растворы, содержащие высокие концентрации Zn, Pb, Cu, Fe, которые, смешиваясь с атмосферными осадками, грунтовыми водами и т.д., легко проникают в почву, в растения и в организм человека.

Мониторинговые работы в горнорудных районах позволяют оценить масштабы загрязнения, но требуют больших затрат времени и денежных средств и не всегда проводятся в полном объёме. Кроме того, они не объясняют механизма процессов, приводящих к ухудшению экологической обстановки. Более выгодным и достаточно надёжным средством для оценки и прогноза поступления тяжелых металлов в окружающую среду является моделирование, что даёт возможность выявить закономерности процессов, происходящих в зоне гипергенеза.

Моделирование выполнялось с помощью программы WinSel.

Была создана физико-химическая модель поведения сульфидов в процессе извлечения олова из измельчённой руды. При этом были учтены следующие факторы и условия: состав флотационных реагентов, время технологического процесса обогащения, химический состав вмещающей породы (Полькин, 1974), её минеральный состав (Радкевич, 1971), количество и минеральный состав сульфидов, влияние кислорода и др.

Модель состоит из 208 потенциально возможных в равновесии водных компонентов, 16 газов и 241 твёрдой фазы (наиболее вероятные гипогенные и гипергенные минералы (Яхонтова, 2000)). Коэффициенты активности рассчитывались по уравнению Дебая-Гюккеля в модификации Хельгесона (Helgeson, 1981). Исходная термодинамическая информация (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, коэффициенты для уравнения теплоемкости) взяты из публикаций (Allison et al., 1991; Johnson et al., 1992; Shock et al., 1988; SUPCRT1992-1998; Kulic et al., 1997; Карпов и др., 1976). Если в сводках были указаны только логарифмы констант устойчивости, то авторами были рассчитаны энергии Гиббса соответствующих комплексных соединений микроэлементов по формулам:

$$\Delta G_{298}^0 = - 0,001987 \text{ ккал/град} \cdot 298,15 \cdot 2,303K \quad (1)$$

$$\Delta G_{298}^0 = - \lg K \cdot 1,364 \quad (2)$$

$\Delta G_T^0$  можно определить по уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \sum \Delta G_{T, \text{продуктов реакции}}^0 - \sum \Delta G_{T, \text{реагентов}}^0 \quad (3),$$

где  $\Delta G_T^0$  – стандартная свободная энергия образования компонента при температуре T (в кельвинах).  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  означают соответственно стандартную энтальпию и стандартную энтропию реакции.

При расчёте модели были получены следующие результаты:

- Процесс окисления сульфидов начинается ещё на стадии переработки руды за счёт действия бутилового ксантогената и Ди-2-ЭГФК, кислой среды и высокого Eh.
- Окисление сульфидов лимитируется содержанием  $\text{FeSO}_4$  в растворе. С увеличением концентрации сульфата железа (II) скорость окисления сульфидов уменьшается. Этот вывод подтверждён экспериментальными данными (Романов, 2007).

- С увеличением содержания  $O_2$  в растворе существенно увеличивается скорость окисления сульфидов.
- Установлен порядок окисления сульфидов.
- Получены количественные данные по содержанию Zn, Pb и Cu в растворе, поступающем в хвостохранилище.
- Произведена приблизительная оценка длительности полного окисления сульфидов на хвостохранилище при котором будет происходить загрязнение окружающей среды.

#### *Литература:*

Зверева В.П. Экологические последствия гипергенных процессов на оловорудных месторождениях Дальнего Востока // Владивосток: Дальнаука.-2008. 166 с.

Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ // М.: Недра.-1976.-255с.

Полькин С.И., Лаптев С.Ф. «Обогащение оловянных руд и россыпей» // М., Наука.-1974.-480 с.

Радкевич Е.А. Геология, минералогия и геохимия Комсомольского района // М.: Наука.-1971.-335 с.

Романов П.Е. «Исследование и разработка гидрометаллургической технологии переработки сульфидных цинковых концентратов, исключаяющей стадию обжига» // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, ФГУП "Институт "ГИНЦВЕТМЕТ" М.. 2007.

Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии гипергенеза // Владивосток: Дальнаука.-2000.-336с.

Allison J.D., Brown D.S., Novo-Gradac K.J. A geochemical assessment model for environmental systems: user's manual // Athens, Georgia.-1991.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 Kb. // Amer.Jour.Sci.-1981.-V.281.-P.1249-1516.

Johnson J.V., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0-1000° C. // Comput. Geoscience.-1992.-V.18.-P.899-947.

Kulic D.I., Dmitrieva S.V., Chudnenko K.V., Karpov I.K., Sinitsyn V.A., Aja S.U., Khodorovski M.S., Shibetsky Yu.A. User's manual for Selector-A // Brooklyn-Kiev.-1997.

Shock E.L., Helgeson H.C. Correlation algorithms for ionic species and equation of state prediction to 5 Kb and 1000°C. // Geoch. Cosmoch. Acta.-1988.-V.52.-P.2009-2036.

SUPCRT1992-1998. Database: <http://zonvark.wustl.edu/geopig>.

# ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЧЕРНОЗЕМОВ ШИРИНСКОЙ СТЕПИ

Родикова А.В.

*Томский государственный педагогический университет,  
ул. Герцена, 60, Томск, 634041, [rodikovaav@mail.ru](mailto:rodikovaav@mail.ru)*

Почва является очень сложным объектом изучения. Это полифункциональная, полифазная система, открытая, самоорганизующаяся и саморазвивающаяся. Ее формирование происходит как за счет внутренних процессов, так и под влиянием внешних факторов среды. Она осуществляет обмен информацией с другими системами: породами, атмосферой, биотой и т.д.

Состав почвы очень разнообразен, разнородность составляющих и их генезиса обеспечивает наличие сложнейших механизмов высвобождения элементов из пород в результате выветривания, а также перемещения в результате миграционных процессов, сопровождающихся последующей трансформацией и (или) аккумуляцией их в почвенном профиле.

Объектами изучения в данной работе послужили так называемые зональные почвы - черноземы южные Ширинской степи (Чулымо-Енисейская котловина, Минусинская впадина).

С помощью полуколичественного эмиссионного спектрального анализа (ПЭСА), выполненного в аккредитованной лаборатории геоэкоцентра ГГП «Березовгеология» г. Новосибирска, была определена часть валового элементного состава этих почв.

В целом, по результатам исследований, для данной территории характерно наличие в рассеянном состоянии Ga, Be, Sn, Ag; в околочларковых значениях Y; значительно превышают среднее количество Sr, Li, As, Mo, Sc.

Для черноземов присуще слабое варьирование содержания элементов в радиальном направлении, однако отмечается некоторое накопление стронция и бария в горизонтах карбонатного характера, что подтверждает их приуроченность к карбонатным минералам. Это явление отмечалось и на других территориях (Танзыбаев и др., 2005). Горизонты скопления углекислых солей могут выступать в качестве геохимического барьера для многих микроэлементов, однако, на общем щелочном фоне контрастность этих барьеров прослеживается слабо (черноземы вскипают с поверхности и содержат значительное количество углекислых солей: до 28% CO<sub>2</sub> карбонатов).

Использование в геохимии методов корреляционного анализа позволяет охарактеризовать на основе корреляционной связи между химическими элементами особенности генезиса некоторых геохимических образований. В частности, был рассмотрен вопрос об участии испарительного барьера почв в концентрации элементов. Для этой цели были рассчитаны парные коэффициенты корреляции ( $r_s$ ) элементов (по Спирмену), которые приведены в виде круговой диаграммы (рис. 1).

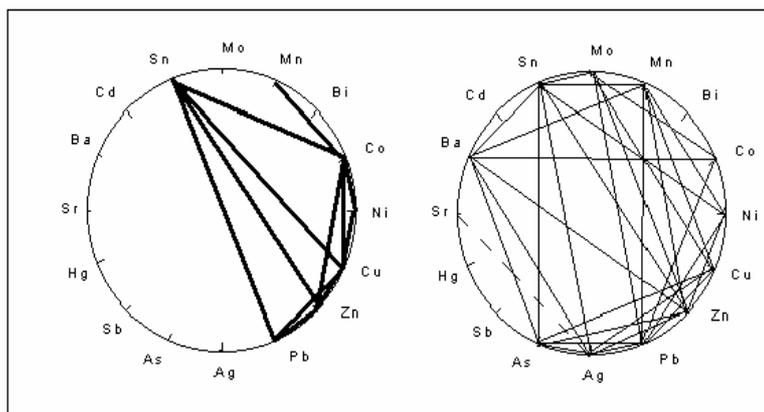


Рис. 1. Круговая диаграмма парных корреляций элементов массива данных

Условные обозначения:

————— прямая связь      ————— сильная положительная связь ( $r_s \geq 0.5$ )  
 - - - - - обратная связь      - - - - - сильная отрицательная связь ( $r_s \leq -0.5$ )

В условиях сухих степей для вторичных аккумуляций на испарительных барьерах характерно усиление рудных аномалий Cu, Zn, Ni, Co (барьер F1), Be (F4), Mo, Sr (F3 и отчасти F4 и F7) (Инструкция по ..., 1983). Однако это происходит не всегда, условия, в которых осуществляется испарительная концентрация элементов, недостаточно ясны; предположительно Cu, Pb, Zn могут накапливаться только в определенных границах pH:  $Cu < 7,0$ ;  $Pb < 7,2$ ;  $Zn < 7,5$  (Батулин, 1962). В работе М.А. Глазовской (1988) отмечается, что в аридных ландшафтах при отсутствии или малом количестве в водах органического вещества, большинство 18-электронных элементов (которые часто называют тяжелыми металлами) в щелочной среде не образуют растворимых соединений, они слабо подвижны и ведут себя как типичные катионогенные элементы, для миграции которых благоприятны кислые среды.

Согласно вышеизложенному, можно сделать вывод, что на исследуемой территории в условиях засушливого климата с преобладанием слабощелочных вод

испарительная концентрация этих металлов выражена слабо. С помощью статистических методов данный факт подтверждается следующим образом: для определения относится ли аномалия элемента к аккумуляции на испарительном барьере, определяется величина рангового коэффициента корреляции между искомым элементом и стронцием (Sr является надежным индикатором испарительных аномалий в аридных условиях). При незначительном  $r_s$  испарительная природа аномалии химического элемента не подтверждается, или подтверждается при значимом  $r_s$  (Соловов и др., 1985). В данном случае природа тяжелых металлов не связана с испарением растворов, что прослеживается на диаграммах.

Считается, что общий уровень концентрации рассеянных элементов в почвах степей обусловлен их содержанием в почвообразующих породах (Добровольский, 1998), которые, в свою очередь, сходны по геохимическому составу с коренными. Влияние пород может сглаживать даже различия, обусловленные почвообразовательным процессом, благодаря чему почвы разных типов, но развитые на одной породе, оказываются более сходными по количественному содержанию элементов и распределению их по профилю, чем почвы одного генетического типа, развитые на породах разного генезиса (Побединцева, 1975). Таким образом, изучение элементного состава горизонтов С является несомненно важнейшим этапом исследования данных природных объектов в целом.

В пределах озерной котловины озера Шира, где морфологически выделены две группы почвообразующих пород черноземов, для исследуемых объектов был применен метод иерархической агломеративной (кластер-анализ) классификации. Метод дальнего соседа (евклидово расстояние), раскрывающий внутреннюю однородность классов, позволил наиболее четко обособить две группы материнских горизонтов: красноцветные (с одним исключением) и не красноцветные (сероцветные и карбонатные), что позволяет сделать вывод о различном содержании в них ТМ (в исследовании использована группа переменных, относящаяся к тяжелым металлам, сформированная на основе литературных источников: V, Ni, Pb, Zn, Cu).

Генетическая классификация отражает связь между явлениями во времени или по общности породивших их причин и является существенно более содержательной, чем исходная физиономическая. Преимущество формальных классификаций состоит только в том, что они реализуются по однозначно описанным правилам и, соответственно, воспроизводимы, поэтому для каждого конкретного случая их применения необходимо четко оговаривать основания применения того или иного метода (группы методов).

Работа выполнена на базе Томского государственного университета, под руководством д.б.н. С.П. Кулижского.

*Литература:*

Батулин С.Г. Испарительная концентрация редких элементов в степях и пустынях // Геохимия степей и пустынь // М.: Географгиз.-1962.-С.158-164.

Глазовская М.А. Геохимические основы типологии и методики исследований природных ландшафтов // М.: МГУ.-1988.-1964.-229 с.

Добровольский В.В. Основы биогеохимии. // М.: Высш. шк.-1998.-413 с.

Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений // М.: Недра.-1983.-191с.

Побединцева И.Г. О влиянии пород на содержание и распределение микроэлементов в почвах степной зоны / Геохимические и почвенные аспекты в изучении ландшафтов // М.: МГУ.-1975.-245с.

Танзыбаев М.Г., Булатова Н.Ю. Специфика черноземов Хакасии, формирующихся на известковых породах // Томск: Иван Федоров.-2001.-160 с.

Соловов А.П., Матвеев А.А. Геохимические методы поисков рудных месторождений // М.: Изд-во Московского ун-та.-1985.-228 с.

Худяев С.А. Возможные причины различного содержания стабильного стронция в подземных и грунтовых водах на территории Новосибирской области // Вестник Томского государственного университета. Приложение. Мат-лы междунард., всероссийских и региональных науч. конф., симпозиумов, школ, проводимых в ТГУ. - Томск: Томский государственный университет.-2005.-№15.-С.126-128.

# ВОСТАНОВЛЕННАЯ СЕРА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ ОЗЕР АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

Титова К.В.

*Институт экологических проблем Севера УрО РАН,  
Набережная Северной Двины, 23, Архангельск, 163061, [ksyu\\_sev@mail.ru](mailto:ksyu_sev@mail.ru)*

Сера является одним из наиболее распространенных элементов как в Земной коре, так и водной толще. Этот геохимически подвижный элемент образует множество различных соединений, в составе которых вовлекается во взаимодействие с другими реакционноспособными элементами, участвуя в некоторых сопряженных циклах. Обогащение водоема сульфатами происходит в основном за счет поверхностного стока и глубинных вод. Главными источниками их поступления в поверхностные воды являются процессы химического выветривания и растворения серосодержащих минералов. Значительные количества сульфатов поступают также в водоемы в процессе отмирания организмов, окисления наземных и водных веществ растительного и животного происхождения, и в результате антропогенного воздействия. Роль процесса сульфатредукции, развивающегося вследствие как естественных, так и антропогенных причин, возрастает при эвтрофикации водоемов. Аккумуляция биогенных веществ в придонных слоях водной толщи благоприятна для активизации биогеохимических процессов, включающих продукцию органического вещества, увеличение расхода кислорода на его окисление и как следствие развитие гипоксии и активизации сульфатредукции – одного из основных анаэробных процессов деструкции органического вещества. Трансформация сульфатов при возникновении застойных явлений под действием сульфатредуцирующих бактерий приводит в конечном итоге к появлению сероводорода. В результате преобразования этого сероводорода в воде и донных отложениях накапливаются различные по устойчивости соединения восстановленной серы, по соотношению которых можно судить об изменении окислительно-восстановительных условий в водоёмах, о наличии или начале антропогенном влиянии на водоемы, и в этом случае – об их резервных способностях. Изучая соединения восстановленной серы, в которые превращается сероводород, образовавшийся при сульфатредукции, рассматривая уровень их содержания, соотношение между ними и взаимосвязь с другими элементами можно судить о направленности и интенсивности редокс-процессов, протекающих в водоеме, а также

оценивать степень риска возникновения заморных явлений, которые ведут к нарушению экологического равновесия в экосистемах.

В Архангельской области насчитывается более 200 тысяч озер, большая часть которых расположена на юго-западе региона и относится к малым (площадью менее 1 км<sup>2</sup>). Озера с замедленным водообменом служат, с одной стороны, транзитными системами в общем круговороте веществ в природе, с другой – своеобразными системами очищения и захоронения элементов в донных осадках. Известно, что именно экосистемы малых озер наиболее четко отражают зональную, региональную и локальную специфику условий их формирования и те глобальные антропогенные процессы, которые происходят в окружающей среде. Учитывая слабую изученность малых озер области, представляется актуальным изучение основных закономерностей их развития и функционирования.

Ротковецкая группа озер находится в юго-западной части Архангельской области (широта 60°50' - 60°53'N, долгота 39°30' - 39°35'E) и относится к водосборному бассейну реки Онега. Эта группа озер представлена близкорасположенными водоемами, отличия обусловлены различиями их морфологических и гидрографических характеристик. Бассейны озер расположены в пределах геоморфологической области Поозерья, являющейся частью провинции ледниковых и плоских равнин на Русской платформе. Озера Ротковецкой системы относятся к мелководным озерам. Для них характерна вытянутая с севера на юг форма. Геохимические исследования данных озер ранее не проводились.

В данной работе будут представлены материалы по изучению соединений серы в донных отложениях озера Белого, входящего в состав Ротковецкой группы. Выбор объекта исследования определен на основании данных об обнаружении там органолептически присутствия сероводорода и периодического возникновения замора рыб в данном водоеме, при наличии минимальной антропогенной нагрузки на это озеро.

Донные отложения - это составная часть водной экосистемы, которая находится в непрерывной взаимосвязи с водной толщей и является средой, где накапливаются и трансформируются в ходе диагенеза различные вещества, продуцируемые в водоеме и поступающие в него из внешних источников. При изменении геохимических условий эти вещества могут являться источниками вторичного загрязнения воды. Процессы биогеохимического цикла серы (в данном случае, процесс анаэробной сульфатредукции), имеющие своим началом водную толщу, находят продолжение и в донных осадках. В основном в исследуемом водоеме грунты представлены илами, подстилающие горные

породы представлены карбонатами, основной примесью которых служат сульфаты прежде всего двух-, реже трехзарядных катионов металлов.

Изучение донных осадков озера Белого начато нами в 2007 году, когда к месту отбора проб было проведено 2 экспедиции: в зимнюю и летнюю межени. Выбор точек отбора проб донных отложений проводился на основании данных об основных факторах и процессах, формирующих состав и загрязнённость донных отложений. Определение различных форм серы проводилось по общепринятой в настоящее время методике, разработанной в Институте океанологии им. П.П. Ширшова РАН.

В результате проведенных исследований были получены следующие результаты по соотношению форм серы в донных осадках, представленные на рисунке 1.

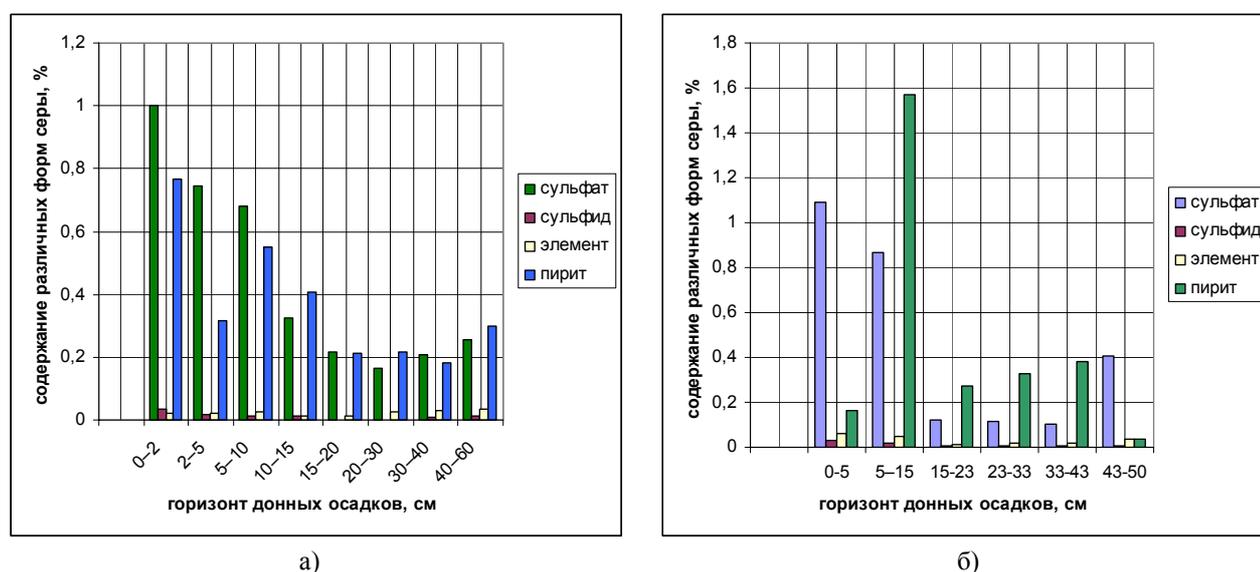
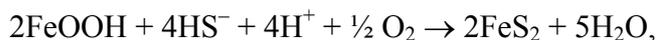


Рис.1. Соотношение различных форм серы в донных осадках оз. Белого а) в зимнюю межень; б) в летнюю межень.

Анализируя данные представленного рисунка видно, что в период и зимней, и летней межени наблюдается снижение содержания сульфатов в донных осадках по мере погружения в их толщу. Для моносльфидной (кислоторастворимой) формы серы, являющейся первичным продуктом взаимодействия сероводорода с железом (II), и элементной серы (образующейся при окислении сероводорода) интересных закономерностей в их распределении в обе межени выявлено не было. Однако, в верхних горизонтах отмечается повышенное содержание пиритной серы. В период зимней межени максимальное содержание этой формы серы наблюдается в верхнем горизонте донных отложений, а в летнюю межень максимум сместился в горизонт отложений 5-15 см, что связано с лучшей аэрируемостью вод озера. Образование пирита в аэробно-анаэробных

условиях верхнего слоя донных отложений можно представить в виде следующих реакций:



Основная масса пирита формируется в осадках за счёт реакций сероводорода с соединениями железа (II). В современных донных осадках пирит, за редким исключением, является основным и практически единственным сульфидным минералом – на его долю приходится до 90% от суммарного количества восстановленной серы. Поэтому очень часто по содержанию пирита судят об интенсивности процесса сульфатредукции.

Таким образом, можно предположить, что наиболее интенсивно процесс сульфатредукции идет в верхних горизонтах донных осадков исследованного озера. Максимальная скорость этого процесса отмечается именно в поверхностном слое осадков, что подтверждается наличием в этом слое наибольшего количества сульфатредуцирующих бактерий. Предполагается продолжить начатые исследования с использованием для лучшей интерпретации получаемых данных предполагается результатов микробиологических и изотопных анализов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-05-98810 «Биогеохимические процессы циклов углерода и серы в экосистемах малых озер таежной зоны северо-запада России (на примере Архангельской области)».*

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ МЕДИ В КРИОГЕННОЙ ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Эпова Е.С.

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,  
ул. Недорезова, 16, Чита, 672040, [Apikur1@yandex.ru](mailto:Apikur1@yandex.ru)*

Химические процессы, протекающие в зонах окисления сульфидных месторождений, расположенных в криолитозоне, в последние годы привлекают к себе все более пристальное внимание. В мерзлых породах практически всегда присутствует жидкая водная фаза, что обуславливает возможность протекания химических процессов в зоне многолетней мерзлоты (Птицын, 2001).

Наличие жидкой фазы в криогенных зонах окисления сульфидных месторождений приводит к окислению сульфидных минералов, за счет чего образуются агрессивные сернокислые растворы, которые, в свою очередь, приводят к дальнейшему окислению сульфидных руд, а также растворению в кислых водах минералов уже окисленных руд. Такая химическая обстановка, обеспечивает благоприятные условия для перехода тяжелых металлов (меди и ряда других элементов) в подвижную форму и, соответственно, их миграции, что негативно сказывается на экологической обстановке местности.

В результате активно протекающих процессов выщелачивания из рудной массы выделяются подвижные формы меди, способные мигрировать на достаточно большие расстояния, тем самым, образуя обширный ареол рассеяния.

По интенсивности миграции в водной среде медь относится к элементам со средней миграционной способностью. Однако степень подвижности меди в гидросфере напрямую зависит от pH и Eh среды. Легче всего медь мигрирует в окислительной обстановке, в кислых водах (pH < 5,4 – порог после которого начинается выпадение из раствора гидроокиси меди) не содержащих  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  (Гавриленко, 1993; Саг, 1990). По мнению А.И. Перельмана и Н.С. Касимова (1999) такая миграция непродолжительна, поскольку через некоторое расстояние кислые воды нейтрализуются и медь теряет свою подвижность.

Мигрирующая медь оседает, накапливаясь на щелочных барьерах в виде основных карбонатов – малахит ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), азурит ( $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Таким образом, уровень загрязненности водной среды медью зависит от жесткости воды. Также медь осаждается на сероводородных, углекислых и восстановительных геохимических

барьерах. Помимо этого она сорбируется (сорбционный барьер) глинами, гидроксидами железа и марганца, гумусом (Перельман, Касимов, 1999; Птицын, 2001).

В растворенном виде медь может мигрировать в виде нейтральных молекул ( $\text{CuSO}_4^0$ ), простых ( $\text{Cu}^{2+}$ ) или комплексных ионов ( $\text{CuHSO}_4^+$ ) (Голева, 1977). Помимо истинно растворенной, медь может перемещаться в водной среде, а также в коллоидной и взвешенной формах.

Как отмечают некоторые источники (Перельман, Касимов, 1999; Мур, Рамамурти, 1987) из всей меди, мигрирующей в поверхностных и грунтовых водах, только  $\approx 12\%$  относится к истинно растворенной форме, остальная медь мигрирует в виде коллоидов или во взвеси. Здесь стоит отметить, что для техногенных сернокислых ландшафтов, к которым, в большинстве своем, относятся и криогенные зоны окисления медных месторождений, вероятнее всего выше будет доля истинно растворенной формы меди.

По классификации токсичности элементов, медь и ее соединения относят преимущественно ко второму (высокоопасные) и третьему (умеренно опасные) классам опасности (Перельман, 1999; Гавриленко, 1993). Однако, для всех гидробионтов медь представляет собой элемент первого класса опасности, более токсичной для них является только ртуть. Поэтому предельная концентрация меди для рыбохозяйственных вод в 100 раз меньше, нежели ПДК для питьевых вод (0,1 мг/л). Наиболее опасна медь и ее соединения для потомства пресноводных рыб (икринок и мальков), сублетальной концентрацией для них является уже 0,0004 мг/л (Фрумин, Жаворонкова, 2003). Для человека и наземных животных медь является необходимым микроэлементом, который при избытке его в организме выступает как токсичный.

С целью изучения влияния сернокислых растворов на высвобождение меди из окисленных руд (соответственно и её переход в подвижное состояние), были поставлены эксперименты с охлажденными и замороженными сернокислыми растворами.

Эксперименты проводились в прозрачных пластиковых сосудах емкостью 100 мл, с целью визуализации изменений. В процессе выщелачивания использовались образцы дробленной окисленной удоканской руды, химический состав выполнен в ЛИЦИМС (г.Чита), аналитиком Шевченко Т.Г. и представлен в таблице 1.

В экспериментах использовалась дробленая руда с диаметром частиц 0,5-1 мм, в соотношении к сернокислому раствору т:ж = 1:6 (10 г руды к 60 мл раствора). Экспериментальные образцы в течение 30 суток находились при температуре  $-18^\circ\text{C}$  и делились на две группы, в зависимости от типа исходного сернокислого раствора:

1) В первом случае руда заливалась охлажденным раствором, в состоянии «мокрый снег»  $T = +0,5^{\circ}\text{C}$ ;

2) Поверх руды помещался блок заранее замороженного сернокислого раствора  $T = \leq 0^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 1. Химический состав образцов удоканской руды.

Элементы и их соединения	Содержание, %
Cu	18,89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,36
FeO	1,32
CaO	1,11
CO <sub>2</sub>	0,24
S <sub>общ.</sub>	3,97
S <sub>сульфат.</sub>	3,61

В первой и во второй серии эксперименты делились на три группы в зависимости от концентрации исходного сернокислого раствора (pH=1; pH=2; pH=3).

По завершении экспериментов, количество меди, перешедшей в раствор, определялось с помощью метода ускоренного фторо-йодометрического титрования. Кислотность растворов определялась на pH-метре Radelkis Laboratory Divital pH-meter OP-211/1.

В целом, методика проведения экспериментов разрабатывалась с учетом уже имеющегося опыта в проведении подобных экспериментов с выщелачиванием сульфидных руд сернокислыми растворами (Птицын и др, 2005), а также с учетом анализа литературных источников, в которых приводились данные по постановке схожих экспериментов (Иванов, Базарова, 1983; Птицын, Сысоева, 1995).

Значения концентрации меди в продуктивном растворе, и их зависимость от условий выщелачивания показаны на рис.1.

Анализ экспериментальных данных показал, что количество меди, перешедшей в раствор, увеличивается со снижением pH исходного раствора. При низких значениях pH, таких как pH=1 и pH=2, первоначальный контакт руды с охлажденным раствором дает, хоть и незначительно, но все же более высокие концентрации меди в продуктивном растворе. Незначительно выше значение концентрации меди в продуктивном растворе при pH = 3 во второй серии экспериментов (с блоком замороженного раствора).

В таблице 2 представлена корреляция концентрации меди и серной кислоты в продуктивном растворе.

Во всех случаях можно говорить об обратной зависимости между увеличением меди в продуктивном растворе и содержанием в нем серной кислоты. Такая зависимость

вполне объяснима, поскольку для перехода большего количества меди в подвижное состояние понадобилось большее количество кислоты из исходного раствора, соответственно и ее концентрация снижается.

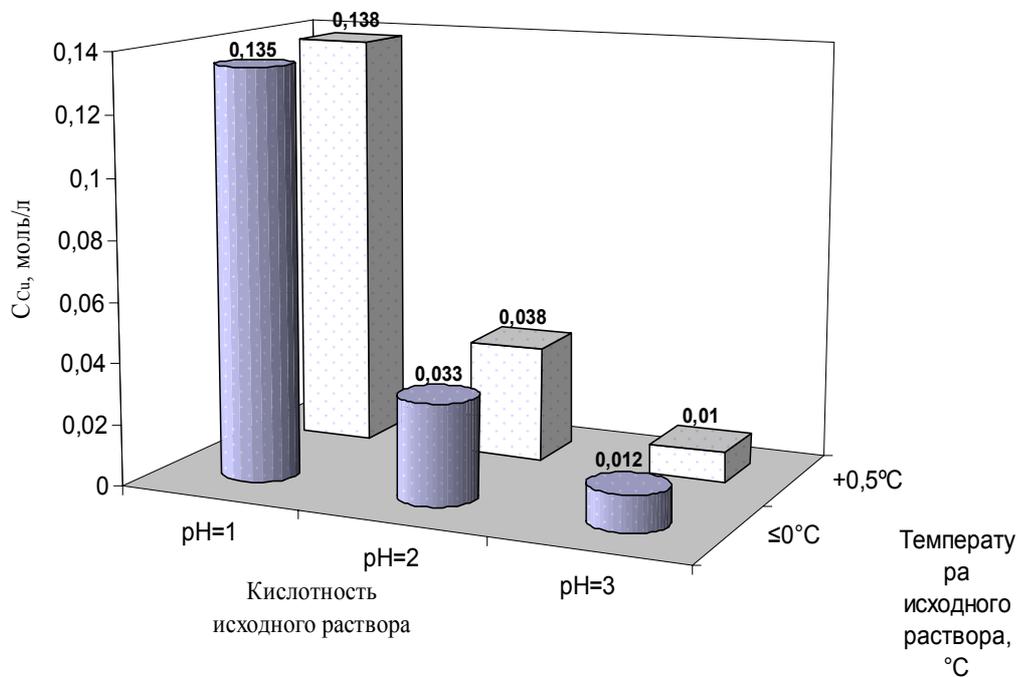


Рис. 1. Зависимость концентрации меди в продуктивном растворе от температурных значений исходных сернокислых растворов.

Таблица 2. Взаимозависимость концентрации меди и серной кислоты в продуктивном растворе.

РН <sub>исх</sub>	Концентрация меди (Моль/л) и кислоты (Моль/л)			
	I (блок) T=≤0°C		II (охл.) T=+0,5°C	
	Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
pH1	0,135	0,025	0,138	0,023
pH2	0,033	0,006	0,038	0,005
pH3	0,012	0,0002	0,010	0,0004

В наиболее концентрированных исходных растворах реакция раствора с рудой успевает в значительной степени пройти сразу после контакта руды с раствором, особенно в случае охлажденных растворов. Поэтому концентрации меди, в опытах с охлажденным раствором оказались выше, в среднем, на 30 %, чем в экспериментах с теплым раствором.

Полученные нами данные дают основания предполагать, что активное химическое выветривание, в частности окисленных медных руд, может интенсифицироваться при снижении температуры сернокислых растворов, поскольку такая их концентрация (до

pH=1) имеет место быть в природных условиях криолитозоны сульфидных месторождений. Кроме того, интенсификация окислительных процессов приводит к увеличению доли подвижных форм меди в поверхностных и подземных водах региона, что влечет за собой увеличение антропогенной нагрузки на прилегающие к зоне окисления экосистемы.

#### *Литература:*

Гавриленко В.В. Экологическая минералогия и геохимия месторождений полезных ископаемых. – СПб.: Санкт–Петербургский Горный институт.-1993.–150 с.

Голева Г.А. Гидрогеохимия рудных элементов.–М.: Недра.-1977.-216 с.

Иванов А.В., Базарова В.Б. Химическое выветривание пирита с водой и различными водными растворами при положительных и отрицательных температурах // В кн.: Миграция химических элементов в криолитозоне.–Новосибирск: Наука.-1985.–С.115–123.

Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния // М.: Мир.-1987.–268 с.

Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта // М.-1999.

Птицын А.Б. Введение в геоэкологию // Новосибирск.-2001.

Птицын А.Б., Маркович Т.И., Павлюкова В.А., Эпова Е.С., Моделирование криогеохимических процессов в зоне окисления сульфидных месторождений с участием кислородных соединений азота. // ВЕСТНИК СВНЦ ДВО РАН.-2005.-1.–С.33.

Птицын А.Б., Сысоева Е.И. Криогенный механизм образования зоны окисления Удокана (по экспериментальным данным). // Геология и геофизика.-1995.-Т.36.-№3-С.90–97.

Сает Ю.Е. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Сает, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др // М.: Недра.-1990.– 335 с.

Фрумин Г.Т., Жаворонкова Е.И. Токсичность и риск воздействия металлов на гидробионтов. // Экологическая химия.-2003.–№12(2).–С.93–96.

# **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ И ФИЗИКА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

## **К ВОПРОСУ ОБ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ МЕДИ С УЧАСТИЕМ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА В КРИОГЕННОЙ ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА (НА ПРИМЕРЕ УДОКАНА)**

Абрамова В.А.

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,  
ул. Недорезова, 16, Чита, 672014, [vera\\_abramova79@mail.ru](mailto:vera_abramova79@mail.ru)*

Зона окисления рудных месторождений, особенно сульфидных, сами месторождения в процессе их отработки, а также отходы горнорудной промышленности (отвалы, хвостохранилища) являются активными и постоянными источниками загрязнения окружающей среды вследствие протекания в них процессов окислительного выщелачивания. Эти процессы глубоко и всесторонне изучены в условиях теплого климата, однако в криогенных системах взаимодействие «вода-порода» имеет целый ряд принципиальных отличий. Значительный вклад в изучение данного вопроса вносят комплексные экспериментальные исследования.

Моделирование процессов криогенного выветривания сульфидов в зоне окисления с участием соединений азота проводили на образцах сульфидной удоканской руды (фракция – 0,063 мм) следующего химического и минералогического состава: (Cu-20,50 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12,96 %; FeO-9,87 %; S<sub>общ.</sub>-6,89 %; S<sub>сульфатная</sub>- 0,14 %; Ag-199,33 г/т), (халькозин - 13,87 %, магнетит - 6,60 %, кварц - 40,0 %, полевой шпат - 38,84 %, лимонит - 0,43 %, брошантит, ильменит, халькопирит < 0,1 %). Выщелачивание руды осуществлялось в прозрачных полиэтиленовых сосудах при соотношении Т:Ж = 2.5:1 (5 г:2 мл) при – 20°С и + 20°С. Содержание H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в растворе составляло 0.0005; 0.005; 0.05 и 0.5 моль/л. Азотистую кислоту (HNO<sub>2</sub>) заданной концентрации (0.001; 0.01 и 0.1 М) получали непосредственно в реакционной пульпе по обменной реакции:



дозируя рассчитанное количество раствора NaNO<sub>2</sub> в реакционный сосуд. Продолжительность выщелачивания при исследовании кинетики процесса составляла 5, 15, 30, 60 и 90 суток. Более подробно методика постановки опытов представлена в работе (Павлюкова и др., 2006).

В результате проведенных экспериментов установлено, что кислотное вскрытие удоканской руды, как в криогенных условиях, так и в области положительных температур включает два этапа: начальное кислотное выщелачивание и вторичное минералообразование. Исследование кинетики данного процесса свидетельствует о том, что стадия выщелачивания протекает довольно быстро – концентрация  $\text{Cu}^{+2}$  в растворе в большинстве случаев достигает максимума в течение 5 дней, а затем постепенно снижается (рис. 1, 2 и 3).

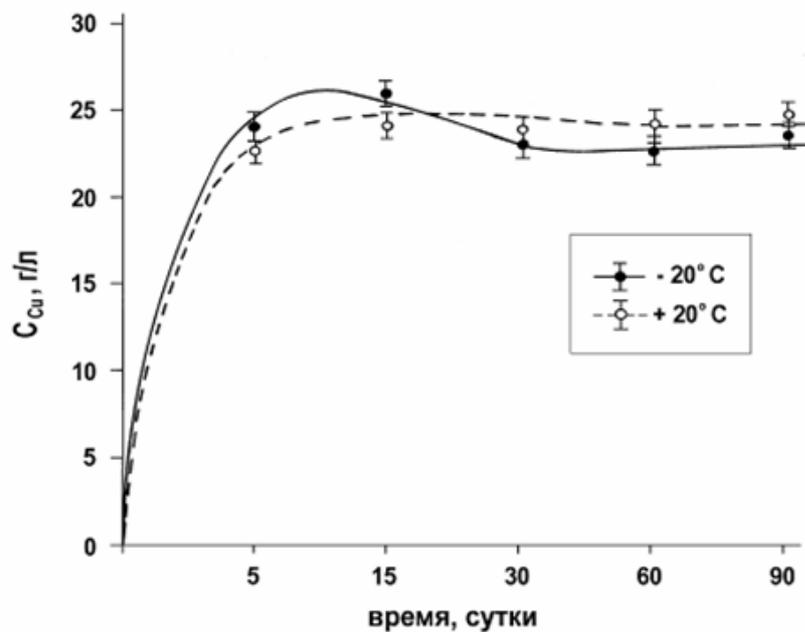


Рис. 1. Изменение концентрации меди в сернокислом растворе ( $\text{H}_2\text{SO}_4=0.5 \text{ M}$ ) в присутствии азотистой кислоты (0.1 M) при разных температурах (Т:Ж = 2.5:1)

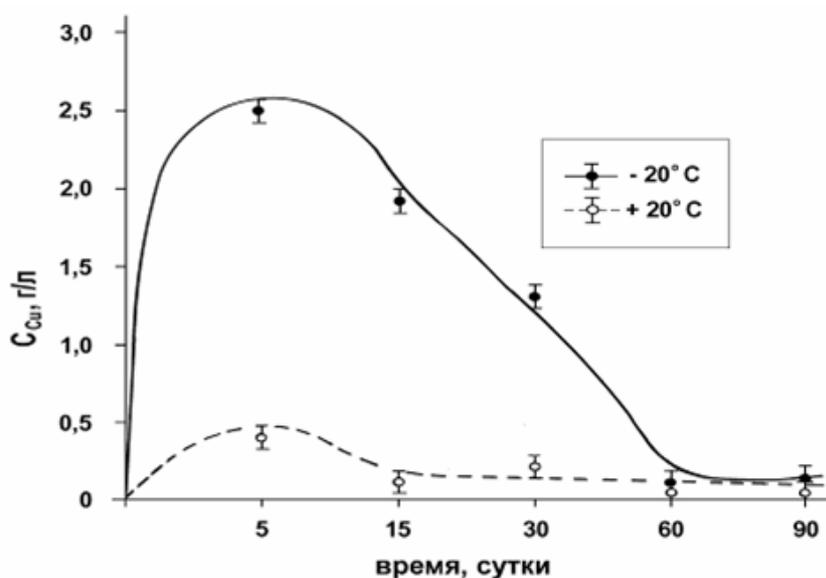


Рис. 2. Изменение концентрации меди в сернокислом растворе ( $\text{H}_2\text{SO}_4=0.05 \text{ M}$ ) в присутствии азотистой кислоты (0.1 M) при разных температурах (Т:Ж = 2.5:1)

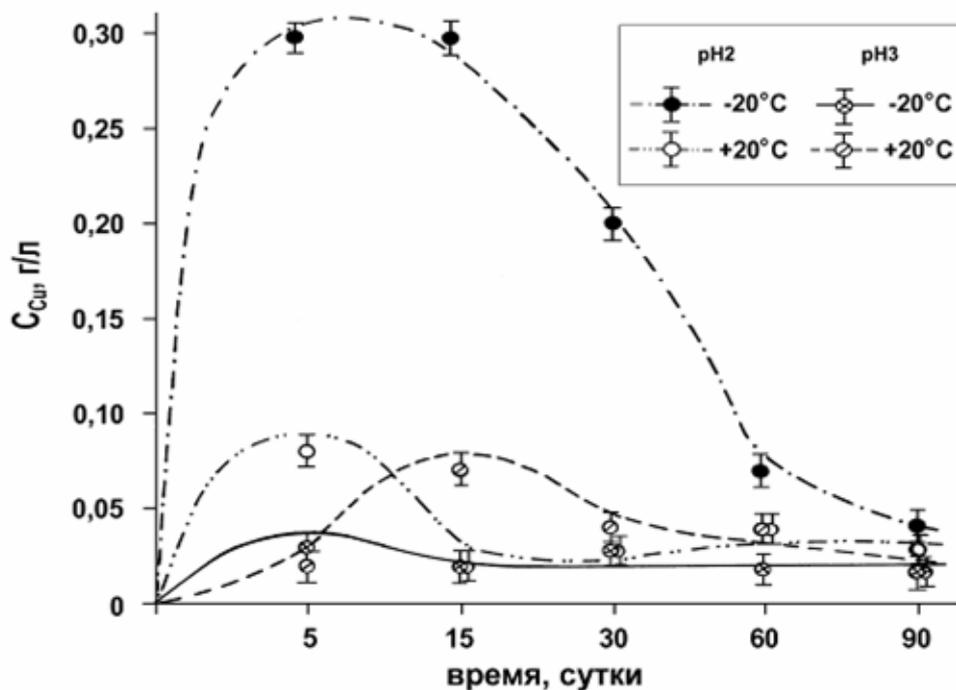


Рис. 3. Изменение концентрации меди в серноазотистокислом растворе (pH 2 = 0.005 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.01 М HNO<sub>2</sub>; pH 3 = 0.0005 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.001 М HNO<sub>2</sub>) при разных температурах (Т:Ж = 2.5:1)

Снижение концентрации меди в растворе со временем может быть вызвано только выпадением вторичных твердых фаз.

Процесс перехода меди в раствор в ходе окислительного выщелачивания при отрицательных температурах протекает более интенсивно, чем при положительных. Извлечение меди в раствор из халькозина (основного минерала меди исследуемого образца удоканской руды) можно описать следующими уравнениями:



Влияние азотистой кислоты при вскрытии руды проявляется как на стадии начального выщелачивания, так и на этапе вторичного минералообразования. Методом микронзондового анализа подтверждено образование основного сульфата меди - брошантита Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> в исследуемом процессе.

Таким образом, в условиях мерзлоты интенсивность кислотного выщелачивания сульфидных руд может существенно возрастать, о чем свидетельствуют высокие концентрации меди (25 г/л) в экспериментальных образцах. Следовательно, в зонах окисления сульфидных месторождений, расположенных в условиях многолетнемерзлых

пород, подвижность тяжелых металлов (в частности, меди) вследствие кислотного выщелачивания в присутствии соединений азота весьма высока. Серьезную опасность представляют многочисленные горнопромышленные отвалы, накопившиеся за многие годы эксплуатации различных месторождений. Их доступность воздействию кислотных осадков и кислорода воздуха в сочетании с колебаниями температуры создает наиболее благоприятные условия для окисления, выщелачивания и выноса различных, в том числе токсичных, элементов (мышьяк, сурьма, ртуть, свинец, кадмий и т.д.) (Птицын и др., 2005). Проблему загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, в том числе и медью, можно решить путем создания искусственных геохимических барьеров.

Полученные результаты по окислительному выщелачиванию сульфидных удоканских руд с участием соединений азота могут быть также использованы при разработке технологических регламентов криогеотехнологического извлечения меди с целью повышения эффективности процесса. Перспективным объектом для использования криогеотехнологических методов добычи в комплексе с традиционными методами, является Удоканское месторождение меди (Птицын и др., 2002). Геотехнологический аспект прорабатывается в новом проекте освоения Удокана.

#### *Литература:*

Павлюкова В.А., Маркович Т.И. Геохимические процессы в криогенных зонах окисления сульфидных месторождений с участием соединений азота // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006.–Т.14.–№1.–С.89 - 93.

Птицын А.Б., Павлюкова В.А., Эпова Е.С. Криогеотехнология меди в Забайкалье // Экологические проблемы и новые технологии комплексной переработки минерального сырья (Тезисы международного совещания «Плаксинские чтения»).- Чита: ЧитГУ.-2002.-С.106-107.

Птицын А.Б., Маркович Т.И., Павлюкова В.А., Эпова Е.С. Роль атмосферных выпадений в процессах криогенеза зон окисления сульфидных месторождений // Вестник СВНЦ ДВО РАН.–2005. -№1.– С.33-35.

# ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ УЛЬРАДИСПЕРСНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗ ИЗ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТРИЦАХ

Герасимов И.Н.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [letuml@mail.ru](mailto:letuml@mail.ru)*

Синтез компактных нанокристаллических материалов (включая тонкие пленки) – оксидов, нитридов и карбидов – осуществляется, как правило, с использованием плазменных методов (ионо-плазменного осаждения, реакционного магнетронного осаждения и др.) [Гусев, 1998]. При этом получаемые материалы характеризуются достаточно высокой степенью кристалличности и весьма малыми размерами частиц (~ 10-20 нм). Поскольку синтез происходит в условиях далеких от равновесия, частицы кристаллических фаз не имеют правильной огранки, характерной для монокристаллов, и плотность материала составляет обычно 70-90 % от теоретически возможной. В отличие от этого, компактные металлические наноматериалы, получаемые этими же методами, обычно хорошо наноструктурированы, характеризуются меньшими дисперсией по размерам и размерами самих частиц (до 3-5 нм); они более компактны. Учитывая эти обстоятельства, нами было проведено исследование процесса сульфидизации (образования сульфидов при отжиге металлов в парах серы) тонких металлических пленок, нанесенных на минеральные подложки, методом магнетронного осаждения. Преимущества этого метода достаточно очевидны – формирование компактных материалов происходит в условиях, близких к равновесию, имеется возможность варьировать как внешние параметры системы (температуру и компонентный состав газовой смеси), так и внутренние, в том числе такой важный параметр как степень когерентности образующихся фаз с минеральной подложкой. Свойство образовывать когерентные (полукогерентные) фазы с минеральными подложками может оказаться решающим фактором при стабилизации необычных химических и структурных форм на поверхности кристаллов (Урусов и др., 1997).

Магнетронное осаждение тонких металлических пленок Fe и Cu на полированную и нагретую до 500°C поверхность монокристаллов арсенопирита (FeAsS) и халькопирита (CuFeS<sub>2</sub>) осуществлялось на установке ВУП-4 при вакууме  $5 \times 10^{-3}$  торр в среде аргона, при токе 150 мА и напряжении 200 мВ. Толщина нанесенных пленок составляла: Fe – 80 нм, Cu – 20 нм. Средний размер частиц в пленках железа и меди составил ~15 нм. Были

получены четыре типа образцов: 1 – тонкая пленка Fe на арсенопирите, 2 - двойная пленка (внутренняя - Fe, внешняя – Cu) на арсенопирите, 3 – тонкая пленка Fe на халькопирите, 4 - двойная пленка (внутренняя - Fe, внешняя – Cu) на халькопирите. Полученные образцы отжигались в запаянных кварцевых ампулах при разных минеральных буферах (в систему в избытке вводили кристаллы арсенопирита или халькопирита, пространственно отделенных кварцевой ватой от образцов) при температуре 550°C в течение 48 часов.

Химический состав поверхности образцов определялся методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), Оже-спектроскопии и рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА).

Исследования методами РФЭС и Оже спектроскопии были выполнены на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия), оснащенном полусферическим энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD-9. Для возбуждения спектров использовали немонахроматизированное рентгеновское излучение  $MgK_{\alpha}$  (1253,6 эВ) при токе эмиссии 14 мА и напряжении на трубке 12.5 кВ. Спектры записывали при энергии пропускания энергоанализатора 8 эВ (спектральные линии отдельных элементов) или 20 эВ (обзорные спектры). Вакуум в аналитической камере был порядка  $5 \cdot 10^{-10}$  торр. Травление поверхности образцов проводили с помощью пучка ионов аргона с энергией 5 кэВ и токе эмиссии 30 мА в течение 2 и 20 мин, что соответствует  $\sim 10$  и  $\sim 100$  нм. Спектры РФЭС получали до и после травления, Оже-спектры - только после двухминутного травления поверхности образцов. Калибровка энергий связи выполнялась с помощью линии C 1s (285.0 эВ).

Данные РСМА были получены на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония) с помощью энергодисперсионного спектрометра при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 5 нА, диаметре зонда 1 мкм, времени набора спектра 60 с. Спектры обработаны по программе полуколичественного анализа (Programme of Semiquantitative Analysis) программного обеспечения ЭДС микроанализатора Superprobe JXA-8200.

Особенности морфологии и микроструктуры поверхностных фаз исследовались методами сканирующей зондовой микроскопии в режиме атомно-силового (с иглой из нитрида кремния пирамидальной формы) и туннельного микроскопа (при туннельном токе 4 нА и напряжении 250 мВ при изучении металлических пленок и туннельном токе 1 нА и напряжении 1.3 В при сканировании поверхности полупроводников), а также методом РСМА в режиме растрового электронного микроскопа во вторичных и обратно рассеянных электронах.

При расчете равновесных минеральных ассоциаций использовалась компьютерная технология "Селектор" (Карпов, 1981), основанная на методе минимизации термодинамических потенциалов. При построении физико-химической модели процесса сульфатизации (система Fe-Cu-As-S-C-O) учитывалась термодинамика 37 кристаллических фаз из числа самородных элементов, оксидов, сульфидов, арсенидов и карбидов, газовая фаза была представлена 14 компонентами.

На рис.1 приведены данные расчета равновесных минеральных ассоциаций, соответствующих минимуму полной энергии Гиббса в системах Fe-As-S-(Cu) и Fe-Cu-S при температуре 550°C и общем давлении 10 атм, в зависимости от содержания серы. В системе Fe-As-S-(Cu) задавали постоянными содержания Fe (10 моль), As (10 моль) и Cu (0.1 моль). В системе Fe-Cu-S постоянными принимали содержания Fe (10 моль) и Cu (10 моль).

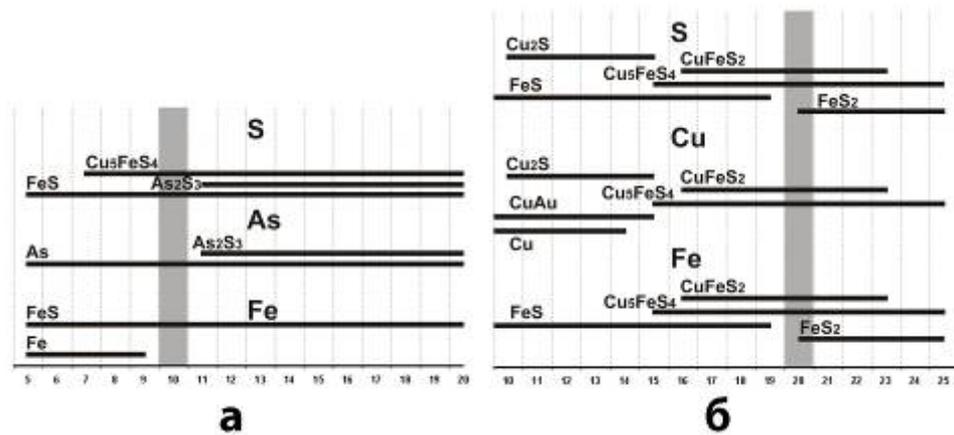


Рис. 1. Зависимость равновесного фазового состава в системах Fe-As-S-(Cu) (а) и Fe-Cu-S (б) от содержания серы. Области сосуществования минеральных фаз упорядочены по соответствующим элементам. Серым цветом залиты области действия арсенопиритового (а) и халькопиритового (б) буфера.

Анализ рис.1 показывает, что при температуре 550°C арсенопиритовая минеральная подложка термодинамически не устойчива. Равновесная минеральная ассоциация при арсенопиритовом буфере представлена пирротином ( $Fe_{1-x}S$ ), металлическим мышьяком и борнитом ( $Cu_5FeS_4$ ). При дефиците серы появляется металлическое железо. С увеличением содержания серы в системе ее избыток компенсируется образованием сульфида мышьяка ( $As_2S_3$ ).

Халькопиритовая подложка при буфере того же состава термодинамически устойчива при температуре 550°C (рис.1). Борнит и пирротин также входят в равновесную минеральную ассоциацию. С уменьшением содержания серы появляются металлическое

железо, медь и сульфид меди ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). При этом исчезают борнит и халькопирит. При увеличении содержания серы пирротин заменяется пиритом ( $\text{FeS}_2$ ).

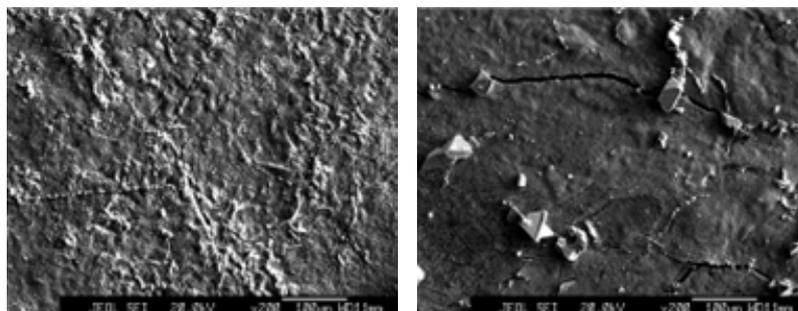


Рис.2 Поверхностные фазы на арсенопирите (а) и халькопирите (б). Изображение поверхности во вторичных электронах (РЭМ).

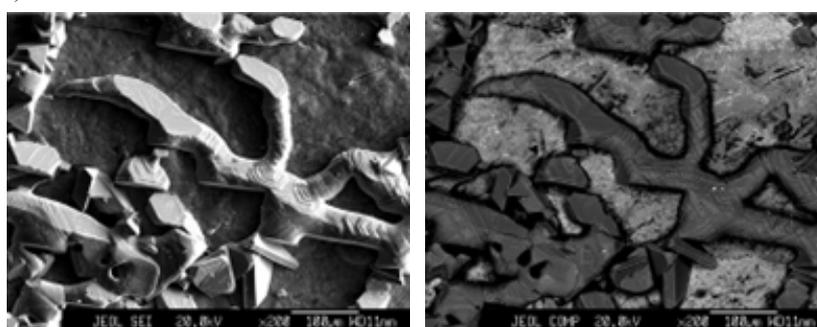


Рис.3. Кристаллы борнита ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), образовавшиеся в процессе отжига халькопиритовой подложки с двухслойной ( $\text{Fe}+\text{Cu}$ ) тонкой пленкой. Изображение во вторичных электронах (а) и в обратно рассеянных электронах (б) (РЭМ).

Исследования методами РСМА и РЭМ в целом подтверждают результаты физико-химического моделирования. Поверхность арсенопиритовой подложки (рис.2а) химически изменена в большей степени, чем халькопиритовая (рис.2б), что свидетельствует о термодинамической неустойчивости арсенопирита в условиях эксперимента. Также на поверхности образцов обнаружены микрокристаллы (10-50 мкм) пирротина и борнита (рис.2а и 3). Часто они приурочены к трещинам или дефектам на поверхности образцов. Следовательно, их рост поддерживался материалом, поступающим из минеральной подложки, возможно, за счет диффузии по межзеренному механизму. Кроме того, на поверхности арсенопирита установлены в небольшом количестве кубические микрокристаллы металлического мышьяка.

На рис.4 приведены СТМ изображения отожженных образцов 2 и 4. Можно отметить значительное увеличение размера частиц (до 30 нм) по сравнению с исходными металлическими пленками. Также наблюдается заметное уплотнение (спекание) частиц.

Образование на поверхности образцов макрокристаллов сульфидных фаз несколько осложняет интерпретацию данных РФЭС в отношении химического состава тонких

пленок, поскольку площадь возбуждения полезного сигнала составляет несколько квадратных миллиметров и отсутствует возможность точной локализации области сканирования. Поэтому данные РФЭС были дополнены и скорректированы по результатам Оже-спектроскопии и РСМА, которые имеют возможность позиционирования с высокой точностью (РСМА до 1 мкм, Оже-спектроскопия до 10 мкм).

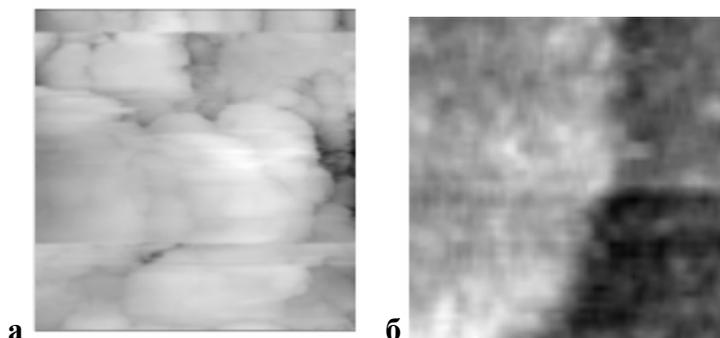


Рис.4. Морфология отожженных двойных (Fe+Cu) тонких пленок на арсенипиритовой (а) и халькопиритовой (б) подложках. Изображения получены в режиме сканирующего туннельного микроскопа. а – размер области 130x130 нм<sup>2</sup>, размер частиц – 10-30 нм, б – размер области 440x440 нм<sup>2</sup>, размер частиц – 20-30 нм.

Исследование отожженных образцов 1-4 методами РФЭС, Оже-спектроскопии и РСМА показало, что внешний поверхностный слой размером 2-3 нм отличается по химическому составу от внутренних областей, в основном, за счет конденсации элементной серы из газовой фазы при закалке. В результате ионного травления поверхности образцов на ~10 и ~100 нм установлено, что тонкие пленки составлены из частиц сульфидов железа и меди. Пирротин является доминирующей формой сульфида железа. Сульфид меди представлен в основном формой  $Cu_2S$ . Хотя анализ спектров РФЭС показывает присутствие борнита (халькопирита), однозначно установить это не удалось. Возможно, вклад в эти спектры дают макрокристаллы борнита (халькопирита).

Таким образом, можно утверждать, что при сульфидизации тонких металлических пленок железа и меди образуются наноразмерные сульфиды этих элементов.

*Работа выполняется в рамках проекта РФФИ № 08-05-00636.*

#### *Литература:*

Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998, 199с.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981, 248с.

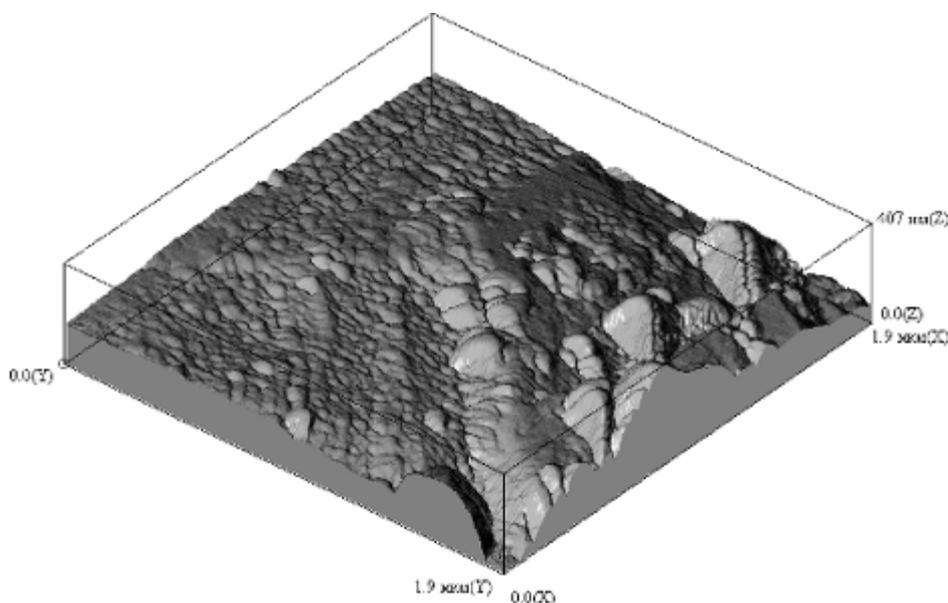
Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС.- 1997.-500с.

# НЕАВТОНОМНЫЕ НАНОФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Липко С.В.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [lipko@igc.irk.ru](mailto:lipko@igc.irk.ru)*

В результате применения современной высокоразрешающей аналитической техники появились данные о присутствии в пределах примерно полумикронного поверхностного слоя ряда минеральных кристаллов необычных объектов – неавтономных фаз (НФ), которые отличаются по своему химическому составу, стехиометрии и структуре от объема минерала (Рис.1).



*Рис.1.* АСМ-изображение поверхности кристалла пирита эпитермального Au-Ag месторождения Орох (Сев. Приохотье). Двухуровневая наноструктура говорит о присутствии, возможно, двух типов НФ.

Эти поверхностные образования нанометрового размера являются продуктами химической модификации и структурной реконструкции поверхностных слоев минеральных кристаллов. Они образуются путем взаимодействия с поверхностью кристалла компонентов среды роста или контактирующих с ней автономных фаз. В отличие от последних, они не могут быть выделены из системы без изменения состава, структуры и характеристик ассоциирующих с ними фаз. Вместе с тем, они реагируют на изменение параметров состояния и состава системы отлично от традиционных фаз и могут принимать в свой состав примесные элементы, несовместимые со структурой

соответствующей объемной фазы (Таусон и др., 2006). В качестве примеров нами рассмотрены пирит ( $\text{FeS}_2$ ) (Таусон и др., 2008; 2009), сфалерит и самородное (элементное) золото (Щегольков и др., 2007).

Выбор пирита обусловлен присутствием на поверхности его кристаллов пирротиноподобной НФ, которая играет активную геохимическую роль благодаря способности поглощать микроэлементы, несовместимые со структурой пирита (в частности, золото). Рассмотрены природные и синтетические кристаллы пирита. Сфалерит представляет интерес как объект кристаллогенетических исследований (Таусон, 1988). В плане изучения неавтономного фазообразования на минеральных поверхностях заслуживают внимания данные А.А.Штернберга (Штернберг, 1977) о присутствии на растущих в низкотемпературных условиях кристаллах сфалерита тонкой пленки его высокотемпературного гексагонального полиморфа – вюртцита. Эти наблюдения важны для построения моделей неавтономного фазообразования на реальных минеральных поверхностях. Неустойчивые в автономном состоянии фазы могут приобретать устойчивость в качестве НФ в условиях поверхности, что подтверждается, например, появлением оксида и сульфида золота (I) на металлическом золоте при повышенных температурах ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ), когда эти фазы в массиве термодинамически нестабильны (имеют положительные энергии Гиббса). Это важное в геохимическом плане обстоятельство помогает понять условия и формы концентрирования полезных компонентов в минеральном веществе, например, субмикроскопического (“невидимого”, как его называют геологи) золота на поверхности пирита.

#### *Литература:*

Таусон В.Л. О микроминералогии и капиллярных явлениях в геохимических системах // Геохимия.-1988.-№12.- С.1683.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Лустенберг Э.Е. и др. Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтетический пирит. // Геохимия.-2008.-№6.-С.615-628.

Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И. и др. Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. II. Природный пирит // Геохимия.-2009.-№3.-С.245-258.

Таусон В.Л., Логинов Б.А., Акимов В.В., Липко С.В. Неавтономные фазы как потенциальные источники некогерентных элементов // Докл. РАН.-2006.-Т.406.-№6.-С. 806-809.

Штернберг А.А. Инострантурные слои на поверхности растущего кристалла сфалерита // Рост кристаллов. Ереван.-1977.-Т.12.-С.115-120.

Щегольков Ю.В., Таусон В.Л., Медведев В.Я. и др. Взаимодействие поверхности элементарного золота с флюидами - ключ к пониманию механизмов переконденсации и мобилизации золота в эндогенных и экзогенных условиях // Докл. РАН.-2007.-Т.412.-№6.-С. 810-813.

# СОГЛАСОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ГЛИНОЗЕМА В КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНОМ РАСПЛАВЕ МЕТОДОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Мухетдинова А.В.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033*

Приведен пример использования физико-химической модели как способа согласования химико-аналитических данных, а также проверки точности определения массовой доли глинозема в электролитах алюминиевого производства методом выщелачивания. Сформирована физико-химическая модель, позволяющая определять содержание и формы элементов в растворе, твердых фазах и газообразных продуктах, образующихся в процессе взаимодействия электролита с водным раствором хлористого алюминия.

Химический анализ по определению массовой доли глинозема в электролите сводится к следующему: навеску электролита с 10%-ным раствором хлористого алюминия кипятят в течение часа. Полученный осадок отфильтровывают, отмывают его от ионов  $Cl^-$ , высушивают и прокаливают при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . На процедуру отмывки осадка затрачивается достаточно много времени, так как необходимо неоднократно добавлять к осадку на фильтре горячую воду и проверять полноту отмывки с помощью  $AgNO_3$ . В модели, изменяя количество горячей воды, можно по содержанию  $Cl^-$  в составе осадка определить завершение этой стадии процесса. Таким образом, применение физико-химического моделирования совместно с химическим анализом позволяет затрачивать на анализ гораздо меньше времени. Изменение концентрации выщелачивающего раствора дает возможность определить состав осадка. С помощью разработанной модели можно оперативно имитировать ряд химических экспериментов и обоснованно подобрать условия растворения основы электролита. В процессе выполнения химического анализа не представляется возможным однозначно определить, какие соединения и в какой последовательности образуются в результате взаимодействия электролита с раствором хлористого алюминия, а какие существовали изначально. Для модели это напротив, непреложное свойство, поскольку состав раствора и равновесных с ним твердых фаз можно определить с высокой точностью.

Список компонентов раствора составлялся таким образом, чтобы он соответствовал действительному составу электролита в водном растворе алюминия хлористого. Общее число компонентов раствора – 92; газовой фазы – 14. Твердые фазы представлены гидроксидами, хлоридами, карбонатами, фторидами (всего 36 компонентов). Термодинамические свойства взяты из следующих источников: компоненты водно-солевого раствора - [1]; твердых фаз - [1, 2; 3]; газов - [3]. Полный список компонентов представлен в табл. 1.

Таблица 1. Список компонентов модели

Водно-солевой раствор (42)
Al <sup>3+</sup> , Al(OH) <sup>2+</sup> , AlF <sup>2+</sup> , AlOHF <sub>2</sub> , AlF <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , AlF <sup>4-</sup> , Al(OH) <sub>2</sub> F, Al(OH) <sub>2</sub> F <sup>2-</sup> , Al(OH) <sup>4-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , CaCO <sub>3</sub> , CaCl <sup>+</sup> , CaCl <sub>2</sub> , CaF <sup>+</sup> , CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CaOH <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , LiCl, LiOH, MgCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , MgCO <sub>3</sub> , MgCl <sup>+</sup> , MgF <sup>+</sup> , MgOH <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NaAl(OH) <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , NaAl(OH) <sub>3</sub> F, NaAl(OH) <sub>4</sub> , NaCl, NaOH, NaF, Cl <sup>-</sup> , H <sup>+</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sub>2</sub> , ClO <sup>-</sup> , HCl, OH <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HNO <sub>3</sub>
Газы (14)
CO <sub>2</sub> , CO, Cl <sub>2</sub> , HCl, HF, N <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> , NO, N <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , CCl <sub>3</sub> F, F <sub>2</sub>
Твердые фазы (36)
CaCO <sub>3</sub> , CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub> , CaO, CaCl <sub>2</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> , CaAl <sub>4</sub> , AlF <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> , γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlO(OH), Al(OH) <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O), Mg(OH) <sub>2</sub> , MgCO <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgO, MgCl <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O), MgCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> , MgOHCl, NaCl, NaF, NaClO <sub>4</sub> , NaAlCl <sub>4</sub> , NaOH, Na <sub>3</sub> AlCl <sub>6</sub> , LiCl, LiF, LiClO <sub>4</sub> , LiOH

Согласно результатам физико-химического моделирования, в растворе в равновесии преобладают следующие соединения: Al<sup>3+</sup>, Al(OH)<sup>2+</sup>, AlF<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, CaCl<sup>+</sup>, CaCl<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, HCl, Li<sup>+</sup>, LiCl, MgCl<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NaCl, H<sup>+</sup>. В газовой фазе: CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl, HF, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Твердые фазы представлены Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O), которая при прокаливании переходит в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что хорошо согласуется с результатом химического анализа.

Компьютерная модель формировалась как совокупность систем (резервуаров), химически взаимодействующих друг с другом. Каждый резервуар модели соответствует определенной стадии процесса. Между сопряженными резервуарами движутся потоки вещества. В процессе моделирования можно корректировать химические составы как самих резервуаров, так и потоков вещества, что позволяет поддерживать оптимальный баланс компонентов в течение всего процесса моделирования. Проверены условия проведения анализа, в которых к электролиту добавлялся 5% AlCl<sub>3</sub> с HCl и без него. Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что термодинамическое моделирование позволяет согласовать данные химического и рентгено-дифракционного анализа.

Отличительной особенностью физико-химического моделирования является то, что его результаты включают и компонентный состав, и фазовый, в то время как химический анализ дает информацию только о компонентах. Разработанная модель расчета массовой доли глинозема в электролите позволяет учитывать имеющуюся, но часто игнорируемую

в традиционных методах анализа информацию (температура, давление, теплосодержание, объем, время и др.), и получать: элементный, фазовый состав и термодинамические параметры исследуемой системы.

Таблица 2. Сопоставление результатов химического и рентгено-дифракционного анализа электролита с данными физико-химического моделирования

Условия проведения опыта	Рентгено-фазовый состав осадка	Модель
Электролит + 10% AlCl <sub>3</sub>	основа α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; β-NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub> – следы	основа α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Электролит + 5% AlCl <sub>3</sub> + 4,4 см <sup>3</sup> HCl	основа α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; β-NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub> ; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	основа α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Электролит + 5% AlCl <sub>3</sub>	основа MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; β-NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub>	основа MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Результаты выполненных исследований надежно обосновывают возможность применения физико-химического моделирования как дополнения к химическому анализу и способа согласования результатов анализов химического и фазового состава. Исследование процесса выполнено методом компьютерного моделирования с использованием программного комплекса «Селектор».

#### Литература:

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 °C // *Comput. & Geosci.*—1992.—№18.—P.899–947.

Chase M.W., Davies C.A., Powney J.R. et al. JANAF Thermochemical Tables. Third Edition. Part I, II. 1985. Washington, D.C.: American Chemical Society; New York: American Institute of Physics for the National Bureau of Standards.

Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. // М.: Наука. 1978–1982.—Т.1–4.

## ГЕНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПИКРОИЛЬМЕНИТА В КИМБЕРЛИТАХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

Николенко Е.И., Жимулев Е.И.

*Институт геологии и минералогии СО РАН,  
пр. Ак. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090, [nevgeny@igm.nsc.ru](mailto:nevgeny@igm.nsc.ru)*

Пикроильменит – один из главных индикаторных минералов кимберлитов, встречается в виде мономинеральных желваков, размером до нескольких сантиметров и в виде тонкой вкрапленности в кимберлитовом цементе. Его содержание в кимберлитовых трубках в некоторых случаях достигает десятков килограмм на тонну (Бобриевич и др., 1964). Пикроильменит из кимберлитов имеет сложный состав, который можно представить как твердый раствор ильменитового, гейкелитового, гематитового компонентов с переменным содержанием примесей  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Афанасьев и др., 2001).

Пикроильмениты с содержанием  $\text{MgO}$  менее 6-7 мас.% и 42-45 мас.%  $\text{TiO}_2$ , относятся к ферримагнитным при комнатной температуре. В Якутии такие пикроильмениты характерны для трубок Мало-Ботуобинского района и для ореолов индикаторных минералов кимберлитов вдоль Вилюйско-Мархинской системы глубинных разломов - к северу от Мало-Ботуобинского района (Афанасьев и др., 2001).

Ферримагнитные пикроильмениты также присутствуют в кимберлитах других алмазоносных провинций Мира. В кимберлитовых дайках поля Массаду (республика Гвинея) обнаружены ферримагнитные пикроильмениты, имеющие зональное строение (Николенко, Афанасьев, 2007). Позднее, при изучении минералов из концентрата трубки Дачная (Якутия), были обнаружены аналогичные зональные пикроильмениты. Результаты исследования показали, что ферримагнитный пикроильменит трубки Дачная и кимберлитового поля Массаду имеют сходную по внешним признакам зональность. Более подробное изучение показало, что закономерности изменения химического состава центральных и краевых частей зональных индивидов полностью аналогичны таковым для пикроильменита из Африканских даек. В каймах отмечено возрастание содержаний  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$  и понижение содержаний  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ .

В обоих случаях происходило изменение состава внешних частей зерен ильменита. Ядерные части зональных зерен соответствуют по составу группе низкотитанистых низкомагнезиальных ильменитов, ферримагнитных при комнатной температуре. Оболочка зональных зерен соответствует обычной для кимберлитов группе

высокотитанистых высокомагнезиальных парамагнитных ильменитов. Наличие зональности показывает, что процесс изменения состава зерен не дошел до конца. В связи с этим не зональные (парамагнитные) пикроильмениты можно интерпретировать как результат заверщенного процесса. Системой, ответственной за изменение ильменита, мог быть высокомагнезиальный кимберлитовый расплав, в который ильмениты попали при развитии кимберлитового процесса (Николенко, Афанасьев, 2007).

С целью найти подтверждение данной гипотезе была поставлена серия экспериментов. Поставлена задача - получить кайму на ферримагнитном ильмените, аналогичную образцам, обнаруженным в тр. Дачная и дайках Гвинеи.

Подготовка образцов для эксперимента включала отбор ферримагнитных ильменитов из минерального концентрата кимберлитовых даек поля Массаду и выделение центральной части зонального зерна, обогащенной гематитовым компонентом, с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1. Кимберлит из трубки Поисковая (Верхнемунское поле) измельчили в порошок, предварительно освободив от ксенолитов других пород.

*Таблица 1. Параметры экспериментов*

№ эксперимента	t, мин	P, ГПа	T, °C	M ильменита, мг	M кимберлита, мг
1. 4-6-09	120	2.0±0.25	1350 ±20	1) 8,65; 2) 8,60	180, 25
2. 4-11-09	30	2.0±0.25	1200 ±20	1) 8,85; 2) 3,25	193,0
3. 4-15-09	60	2.0±0.25	1200 ±20	1) 26,9; 2) 7,50	212,80
4. 4-17-09	600	2.0±0.25	1200 ±20	1) 39,50; 2) 8,20	182,0

Охлаждение образцов производили закалкой. Методика детально изложена в монографии (Чепуров и др., 1997). Исследуемый образец, т.е. кимберлит и зерна ильменита помещали в платиновую ампулу, которую потом герметизировали с помощью дуговой сварки. Заваренную ампулу опрессовали в столбик тугоплавких оксидов, таких как MgO, ZrO<sub>2</sub>, и устанавливали в ячейку высокого давления.

После первого эксперимента зерна ильменита не сохранились. Следующие эксперименты проводились при более низких P-T-параметрах. Второй опыт оказался более успешным: зерна ильменита сохранились и появилась реакционная кайма, мощностью 50 - 100 микрон. При увеличении выдержки с 30 до 60 минут мощность каймы увеличилась до 100-200 микрон. Последний эксперимент продолжался в течение 10 часов, но мощность образовавшейся каймы оказалась не больше чем в предыдущем случае.

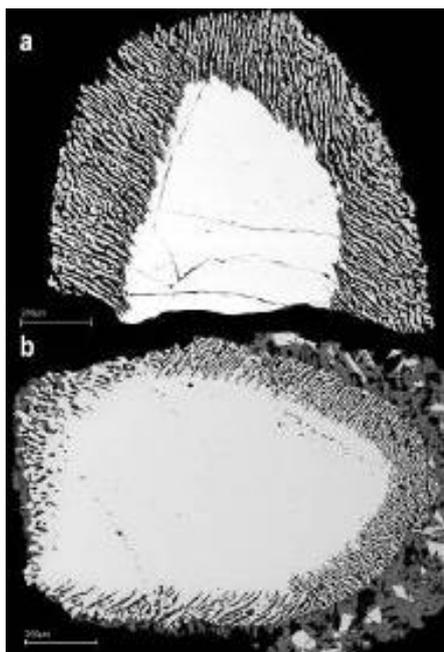


Рис. 1. Зональный пикроильменит: а – респ. Гвинея; б – полученный экспериментально

Эксперименты проводили на многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» при давлении  $2.0 \pm 0.25$  ГПа и температуре  $1200 - 1350 \pm 20^\circ\text{C}$ . Длительность экспериментов от 30 минут до 10 часов. Всего было поставлено 4 эксперимента (табл. 1.).

Калибровку давления проводили при комнатной температуре по фазовым переходам в Bi и PbSe. Температуру измеряли PtRh 30/6 – термопарой.

Исследования на сканирующем микроскопе (LEO 1430 VP) показали идентичность строения зональных зерен ильменитов, полученных в результате эксперимента, и из кимберлитов Африки и Якутии (рис.

1.). Результаты рентгеноспектрального анализа (JEOL JXA-8100) отражают одинаковые закономерности изменения содержаний MgO,

FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO (центр-кайма) в экспериментально полученных и природных зональных ильменитах. Тем не менее, поведение TiO<sub>2</sub>, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ходе эксперимента отличатся от природных образцов, что может быть связано с особенностью состава вмещающего кимберлита (таблица 2).

Таблица 2. Состав кимберлита и пикроильменита, использованных в эксперименте (приведены средние значения)

	кимберлит тр. Поисковая	ильм. тр. Дачная	эксперимент		ильм. к.п. Массаду		ильм. тр. Дачная	
			центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма
SiO <sub>2</sub>	30,3							
TiO <sub>2</sub>	2,01	47,73	30,91	28,63	29,94	46,14	32,23	48,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,99	0,74	0,42	0,66	0,35	0,06	0,73	0,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,36							
FeO	-	40,89	59,83	53,22	61,45	39,30	56,56	32,50
MnO	0,13	0,21	0,14	0,05	0,14	0,40	0,13	0,37
MgO	27,88	9,01	2,89	8,24	2,77	9,09	3,74	12,30
NiO	-	0,08	0,05	0,33	0,03	0,12	0,09	0,12
CaO	11,4							
Na <sub>2</sub> O	0							
K <sub>2</sub> O	0,56							
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27							
ZrO <sub>2</sub>		0,03	-	-	0,12	0,10	0,14	0,08
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,07	-	-	0,50	0,70	0,25	0,17
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,29	-	-	0,42	0,28	0,38	0,27
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,17	2,78	5,41	1,54	2,38	3,68	4,87
ppp	19,53							
total	100,4	99,22	97,01	96,52	97,27	98,57	97,93	99,47

Результаты проведенного эксперимента показывают, что кайма на ферромагнитных пикроильменитах может образоваться путем реакционного взаимодействия с кимберлитовым расплавом при температуре  $1200 \pm 20$  °С и давлении  $2.0 \pm 0.25$  ГПа. Время взаимодействия расплава с зерном ильменита не оказывает большого влияния на мощность образующейся реакционной зоны.

#### *Литература:*

Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н., Похиленко Н.П. Морфология и морфогенез индикаторных минералов кимберлитов // Новосибирск, Филиал «Гео» Изд. СО РАН.-2001.-276с.

Бобриевич А.П., Илупин И.П., Козлов И.Т. и др. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии // М: Недра.-1964.-193с.

Николенко Е.И. Афанасьев В.П. Особенности морфологии и химического состава пикроильменита из кимберлитов Африки (р. Гвинея) и Якутии (тр. Дачная) // Материалы II международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия». Санкт-Петербург: кафедра кристаллографии и кафедра минералогии СПбГУ.-2007.-С.307-309.

Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования // Новосибирск: Изд.-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ.-1997.-196с.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ЦЕНТРОВ В ЦГК

Паклин А.С., Мысовский А.С.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [doubleen@rambler.ru](mailto:doubleen@rambler.ru)*

## 1. Введение

В мировой литературе имеются исследования дозиметрических свойств промышленного детектора GR-200, который представляет собой спекшийся порошок  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ . Однако измеряемые для таких порошковых детекторов характеристики не позволяют получить полной информации о строении центров свечения и их роли в механизмах их радиационного создания, преобразования и термолюминесценции. Для этих исследований гораздо лучше подходят монокристаллические образцы, позволяющие применить методы абсорбционной спектроскопии кристаллов во всей полноте. В этой связи мы планируем осуществить синтез монокристаллов  $\text{LiF:Cu}$ . Следует отметить, что механизмы термолюминесценции в данных монокристаллах до сих пор не выяснены. Поэтому является актуальной задача теоретического исследования медьсодержащих центров и механизма их рекомбинации методами квантовой химии твердого тела. В различных источниках (Jun Zuo и др., 1992; Koblar Jackson и др., 1991; D.S. McClure и др., 1991) приводятся результаты теоретических исследований, проведенных с использованием устаревших, по нашему мнению, полуэмпирических расчетов. В настоящее время появились более точные методы, такие как метод функционала плотности, который мы использовали в наших расчетах.

## 2. Метод

Мы провели теоретическое исследование центров  $\text{Cu}^+$  в кристаллах  $\text{LiF}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  в программном комплексе GAUSSIAN. Расчеты требуют учета кристаллического поля, поэтому мы воспользовались методом встроенного кластера. Кластер мы рассчитывали точными квантово-химическими методами типа метода функционала плотности. Расчеты проводились на суперкомпьютере МВС-1000/16.

Метод встроенного кластера - это метод, в котором исследуемый кристалл делится на области, находящиеся одна в другой, и отличающиеся друг от друга уровнем описания.

1. Квантовомеханический кластер (содержит несколько десятков атомов) – это кластер, электронная структура которого рассчитывается методом Хартри-Фока

или DFT. Этот кластер содержит исследуемый дефект и его ближайшее атомное окружение.

2. Классическая область (содержит несколько сотен атомов) – это область, где атомы представлены в оболочечной модели и взаимодействуют друг с другом и с атомами квантового кластера посредством парных потенциалов.
3. Между квантовомеханической областью и классической необходимо разместить интерфейсную область для того, чтобы уменьшить искажение геометрии и электронной структуры на границе квантовомеханического кластера.
4. Область фиксированных атомов (содержит около четырех тысяч атомов) окружает классическую область и представляет собой точечные заряды. Область предназначена для создания поля Маделунга внутри классической и квантовомеханической областей. Часть атомов фиксированной области взаимодействует с классическими атомами с помощью парных потенциалов.

В данной работе мы использовали полноэлектронный базис для иона меди, разработанный группой японских авторов (M. Sekiya и др, 2001). Доступно несколько наборов различной мощности. На основе предварительно проведенной работы по оптимизации базисов был выбран базис TZP, из которого убрали f-функции. Базис TZP мы разместили на ионе меди. На всех ионах фтора, хлора, лития, натрия и калия квантового кластера используется базис 6-31G (KCl, NaCl) и 6-311G (LiF, KCl) .

### 3. Результаты

В таблице 1 указаны смещения ближайшего окружения дефекта (в ангстремах) в кристалле LiF.

Таблица 1. Релаксация решетки

Ионы	LiF:Cu <sup>+</sup>	LiF:Cu <sup>++</sup>
F {001}	0,13 А	-0,07 А
Li {011}	0,04 А	0,12 А
F {111}	0,01 А	-0,01 А

Ниже на рисунке видны векторы смещений ближайшего окружения Cu<sup>++</sup>.

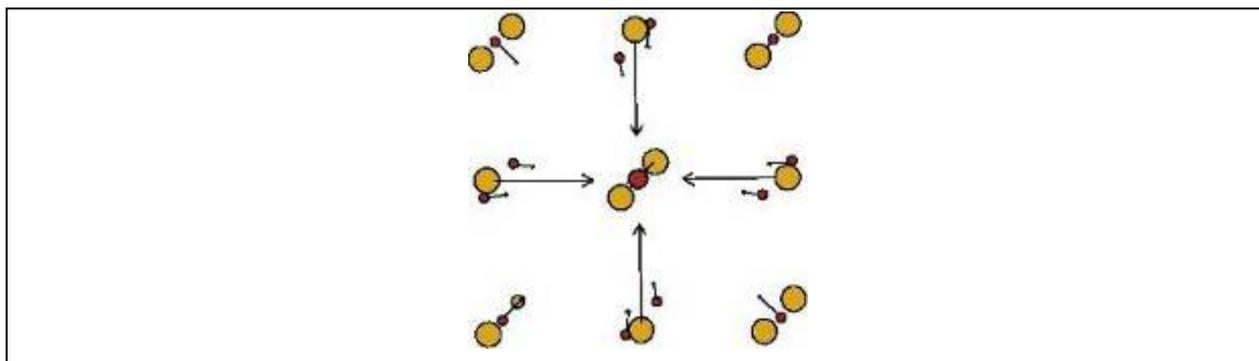


Рис. 1 Релаксация решетки LiF:Cu<sup>++</sup>

Мы провели расчеты параметров СТВ, оптического поглощения, кристаллов LiF, KCl, NaCl. Результаты имеют как качественное, так и количественное согласие с экспериментом.

#### *Литература:*

Jun Zuo Embedded-cluster study of Cu<sup>+</sup> -induced lattice relaxation in alkali halides // Phys. Rev. B – 1992.-V.45-N6.

Koblar Jackson, Mark R. Pederson, and Barry M. Klein First-Principles calculations of defect-induced lattice relaxation in ionic systems // Phys.Rev. B.-1991.-V43.-N3.

M. Sekiya, Y. Osanai, T. Noro, T.Koga Contracted polarization functions for the atoms Ca, Ga-Kr, Sr, and In-Xe //Theor. Chem. -2001.-Vol.106.- pp.297-300.

Stephen A. Payne Analysis of the off-center effect of Cu<sup>+</sup> in alkali halides using crystal-field theory // Phys. Rev. B.-1987.-V36.-N11.

# РОЛЬ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА В КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Пресняков Р.В.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского 1а, Иркутск, 664033, [ropr@igc.irk.ru](mailto:ropr@igc.irk.ru)*

Целевое использование металлургического кремния накладывает конкретные ограничения по содержанию переходных примесей, поступающих в него из исходных сырьевых материалов в процессе карботермического восстановления (кварциты, восстановители). При использовании металлургического кремния, как полупроводникового материала в производстве солнечных батарей важно обеспечить необходимую чистоту по таким примесям, как В, Р, С, О, так как именно они традиционно определяют электрофизические свойства полупроводникового кремния. Как и в процессе карботермического восстановления, углерод и кислород составляют примесный фон в традиционном получении поликристаллического кремния водородным восстановлением трихлорсилана и его последующем ростом в переделе, соответственно.

Направленная кристаллизация или выращивание полупроводникового кристалла – неотъемлемый этап переработки кремния, независимо от способа его получения. Распределение примесей, которые содержатся в исходной шихте, при направленной кристаллизации описывается уравнением Шейла (J. Hofstetter, 2009):

$$C_w^j = C_u^j k_{eff}^j (1 - f_s)^{k_{eff}^j - 1}$$

Здесь,  $k_{eff}^j$  является эффективным коэффициентом распределения элемента j. Он зависит от равновесного коэффициента распределения  $k_0^j$  и от ростовых параметров процесса кристаллизации,  $f_s$  есть доля закристаллизовавшегося кремния.

Согласно этому уравнению, существует большой ряд примесей, для которых растворимость в твердой фазе намного меньше растворимости в жидкой фазе ( $k_0 \ll 1$ ) и которые будут эффективно удаляться в конечную фазу при направленной кристаллизации, если рассматривать её как способ очистки. Однако вышеуказанные примеси имеют неблагоприятные (или близкие к 1) равновесные, а следовательно, и эффективные коэффициенты распределения, как показано в таблице 1.

Таблица 1. Равновесные коэффициенты распределения бора, фосфора, кислорода и углерода

О	В	Р	С
1.25	0.8	0.35	0.06

В зависимости от задачи, которую решает технолог, это свойство может играть либо положительную, либо отрицательную роль. Например, легируя в расплаве бором исходный кремний полупроводниковой чистоты, за счёт равномерного его распределения в выращенном монокристалле удаётся получить р-тип электропроводности и заданное однородное распределение удельного электрического сопротивления. Однако, при очистке металлургического кремния до уровня, необходимого и достаточного для придания ему заданных электрофизических параметров, это свойство играет отрицательную роль. Для этой цели важно знать требования по содержанию примесей в кремнии на каждом этапе производства – от исходного сырья до законченной солнечной ячейки, как отражено на рисунке 1.

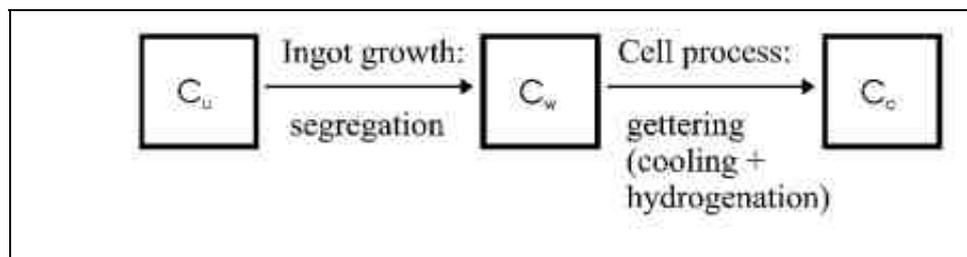


Рис. 1. Схема цикла изготовления солнечной ячейки: концентрации примеси  $C_u$ ,  $C_w$ ,  $C_c$  соответствуют концентрации в исходном кремнии, в пластине кремния и в законченной солнечной ячейке, соответственно [1].

В настоящее время разработаны методы пассивного улучшения качества материала на стадии изготовления солнечной ячейки (внутреннее и внешнее геттерирование, водородная пассивация), эффективность которых определяется увеличением диффузионной длины неосновных носителей заряда в кремнии и/или сохранением её значения после термообработок. Геттерирование - процесс связывания в нейтральные ассоциации подвижных, нежелательных примесей на границах раздела, образованных твёрдой, жидкой и газообразной фазами. В качестве примера создания внутреннего геттера следует отметить образование различных кластеров и выделений, возникающих при легировании кремния редкоземельными  $R^+$  - элементами и переходными металлами

IV-группы (Zr, Ti, Hf), которые являются местами стока для неконтролируемых примесей быстро диффундирующих металлов (Малкович, 1989; Прокофьева, 2007).

Активное воздействие на примеси предполагает легирование кристаллов в процессе их выращивания добавками, оказывающими влияние на свойства, состав расплава и твёрдого тела. Этот подход носит название кристаллизационной очистки с использованием третьего компонента (Прокофьева, 2007). При этом легирующий компонент должен удовлетворять следующим требованиям:

- Коэффициент распределения, значительно отличающийся от единицы;
- Эффективное изменение коэффициента распределения удаляемых примесей за счёт взаимодействия в расплаве;
- Отсутствие вредного влияния атомов геттера на свойства полупроводника.✚

Настоящая работа содержит первые результаты и является стартовым заданием по разработке концепции легирования высокочистого металлургического кремния с целью получения материала с заданными электрофизическими свойствами – задачи, стоящей в рамках программы «Солнечный кремний».

#### *Литература:*

Малкович Р.Ш., Назыров Д.Э. Геттерирование быстродиффундирующих примесей в кремнии редкоземельными элементами // Письма в ЖТФ.–1989.–Т.15.–В.4.–С.38-40.

Прокофьева В.К., Рыгалин Б.Н. Кристаллизация полупроводников из расплава: Уч. пособие / Под ред. Е.Б. Соколова // М.: МИЭТ.–2007.–160 с.

J. Hofstetter. Acceptable contamination levels in solar grade silicon: From feedstock to solar cell // Material Science and Engineering B.–2009.–V.159-160.–P.299-304.

## ПРОБЛЕМЫ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ МУЛЬТИКРЕМНИЯ ИЗ СЫРЬЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СОРТА

Сарычев П.П.

*Научный руководитель – д.ф.-м.н. Непомнящих А.И.  
Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [spasha83@list.ru](mailto:spasha83@list.ru)*

Учитывая конечную стоимость и к.п.д. фотоэлементов, наиболее перспективным материалом для их изготовления на сегодняшний день является мультикристаллический кремний. Основное преимущество мультикристаллического кремния по сравнению с монокристаллическим - его меньшая стоимость. Данный факт является в значительной степени важным, так как стоимость сырья составляет около 40% общей стоимости фотоэлемента (Роров V.G., 2000).

Разработанная Институтом геохимии технология прямого получения мультикремния солнечного качества из высокочистого рафинированного металлургического кремния состоит из трех основных частей. Первая часть - это карботермическое восстановление кремния из высокочистых исходных веществ, кварцита или кварца и, соответственно, специально подготовленного углеродного восстановителя - древесного угля. Вторая часть технологии разработана для рафинирования расплава кремния в ковше, где расплав кремния «избавляется» от бора, фосфора и ряда других элементов. На третьей стадии происходит очистка кремния от большинства тяжелых примесей при направленной кристаллизации мультикремния.

Параметры ростового процесса методом направленной кристаллизации при получении высококачественных кристаллов кремния из сырья металлургического сорта ограничены рядом факторов. Во-первых, ограничения накладываются на скорость кристаллизации. Скорость роста кристалла определяется следующими факторами: скоростью образования зародышей кристаллизации и скоростью отвода тепла от фронта кристаллизации. В расплаве рафинированного металлургического кремния присутствуют примеси, которые влияют на скорость роста и чистоту кристалла. Реальные процессы кристаллизации всегда связаны с относительно большими скоростями роста так, что равновесие между расплавом и растущим кристаллом не успевает устанавливаться, т.е. оттесняемая от фронта кристаллизации в расплав примесь (при коэффициенте распределения  $k < 1$ ) не успевает равномерно распределяться по всему объему жидкости, и концентрация примеси у границы раздела возрастает.



*Рис. 1.* Кристалл мультикремния с концентрационным переохлаждением

Таким образом, кристалл растет из слоя расплава, обогащенного примесью, причем это обогащение тем больше, чем больше скорость роста. Для получения мультикристаллов кремния необходимо учитывать возможность кристаллизационного переохлаждения, связанного с накоплением примеси вблизи фронта кристаллизации. Это явление возникает при недостаточном градиенте температуры в экспериментальной установке, что приводит к переохлаждению жидкости вблизи фронта кристаллизации (температура плавления оказывается выше фактически существующего распределения температуры). Именно факт возникновения концентрационного переохлаждения налагает ограничения на скорость роста кристалла. Из ряда экспериментов определили оптимальную скорость кристаллизации для данного сырья, которая составляет 5-6 мм/ч. На рис.1 представлен образец кремния с нарушением столбчатой структуры, вызванным концентрационным переохлаждением (Кузакова Н.И., 2007).

Во-вторых, на формирование кристалла влияет форма фронта кристаллизации, так как рост кристалла всегда происходит в направлении, перпендикулярном фронту кристаллизации, то есть при выпуклом фронте увеличивается вероятность исчезновения в процессе роста побочных центров кристаллизации и, следовательно, получения структурно совершенного мультикристалла. При вогнутом фронте кристаллизации

возникновение концентрационного переохлаждения наиболее вероятно, так как в этом случае примеси оттесняются в центральную часть слитка. Поэтому при выращивании кристалла методом направленной кристаллизации желателен слегка выпуклый или плоский фронт. На форму фронта кристаллизации можно оказывать влияние, изменяя условия теплоотвода через растущий кристалл и используя контейнеры специальной формы (Bei Wu, 2008).

В-третьих, одним из серьезных вопросов при получении кристаллов кремния является выбор материала для тигля при проведении направленной кристаллизации, поскольку расплав кремния взаимодействует практически со всеми материалами. Расплавленный кремний растворяет почти все используемые в качестве тигля материалы, способствуя тем самым достаточно высокому уровню содержания металлических примесей в растущем мульткристалле. Если использовать чистый кварц, то в связи с толщиной стенок тигля не более 1-1,5 см, недостаточная твердость его не позволит использовать данный материал в качестве контейнера для механической поддержки расплава. Исходя из требований к материалу тигля, нами был выбран стеклоуглерод благодаря его высокой химической стойкости, прочностным свойствам и гладкой поверхности (Непомнящих А.И., 2002).

#### *Литература:*

Кузакова Н.И. Изучение макро- и микроструктуры кремния // Современные проблемы науки и образования.–2007.–Т.3.–№6.

Непомнящих А.И. Мульткристаллический кремний для солнечной энергетики // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.–2002.–Т.4.–№2.–С.16–24

Bei Wu. Bulk multicrystalline silicon growth for photovoltaic (PV) application // Journal of Crystal Growth.–2008.–V.310–p.2178–2184.

Popov V.G. Solar cells based on multicrystalline silicon // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.–2000.–V3.–№4.–p.479–488.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ SrF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, АКТИВИРОВАННЫХ Zn, МЕТОДОМ ЭПР

Семёнова М.А.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [msemenova@igc.irk.ru](mailto:msemenova@igc.irk.ru)*

Работа мотивируется потребностью в высоко эффективных, быстрых, плотных сцинтилляторах. Требуемые характеристики: быстродействие, эффективность, высокая плотность, размеры, высокая радиационная стойкость и прозрачность. Данная работа посвящена исследованию симметрии кристаллов SrF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, активированных цинком. Кристаллы выращивались из расплава методом Бриджмена-Стокбаргера в графитовом тигле в вакууме исследовались методом ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1306 при комнатной температуре. Было также исследовано оптическое поглощение. Необлученные кристаллы не имеют полос поглощения в видимой области спектра и прозрачны в широком диапазоне длин волн. Наблюдается только сдвиг фундаментального поглощения в длинноволновую сторону с увеличением концентрации цинка (Radzhabov et al, 2005). В кристалле SrF<sub>2</sub> – ZnF<sub>2</sub> после облучения рентгеновскими лучами наблюдается спектр ЭПР ионов Zn<sup>+</sup>, находящихся в состоянии <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub> (Крутиков и др., 1976). Спектр оставался стабильным при нагревании образцов до 200 °С. Была определена симметрия кристалла, а также константы сверхтонкого расщепления.

В кристаллах ионизирующее излучение восстанавливает примесные ионы до одновалентного состояния. При этом одновалентный ион окружен восемью эквивалентными ионами фтора и имеет кубическую симметрию O<sub>h</sub>. При такой симметрии *p* - состояние Zn<sup>+</sup> иона не расщепляется [3]. Исследование кристаллов проводилось при трёх направлениях магнитного поля:  $B \parallel \langle 100 \rangle$ ,  $B \parallel \langle 110 \rangle$ ,  $B \parallel \langle 111 \rangle$ .

## *Литература:*

Radzhabov E., Mysovsky A., Egranov A., Nepomnyashikh A., and Kurobori T. *Physica Status Solidi* (c) 2.-388.-2005.

Крутиков В.Ф., Силкин Н.И., Степанов В.Г. *Физика твёрдого тела.*-18.-№10.-2958-2963.-1976.

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БУРАЛ-САРЬДАГ

Середкин Е.А.

*Научный руководитель-д.ф.-м.н. Непомнящих А.И.  
Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [sea@igc.irk.ru](mailto:sea@igc.irk.ru)*

Данная работа проводилась для исследования фазовых состояний кремнезема, основной акцент ставился на фазовые переходы первого рода, так как этих переходы требуют длительного времени и приводят к изменению физических свойств материала. Исследовался мелкозернистый кварцит месторождения Бурал-Сарьдаг, содержания примесей в котором приведены в таблице 1.

Таблица 1. Концентрация примесей в кварците, ppm

<i>Li</i>	<i>B</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	Mn
0,38	0,75	9,39	2,68	32,3	0,59	10,6	5,53	2,93	0,22	0,12	0,05
Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	Sr	Zr	Ba	Pb		
3,3	0,003	0,25	0,80	0,28	1,32	0,1	0,24	0,58	0,25		

Получение различных фаз кремнезема проводилось на установке Редмет-10, в инертной атмосфере аргона, и в муфельной печи, в атмосфере воздуха.

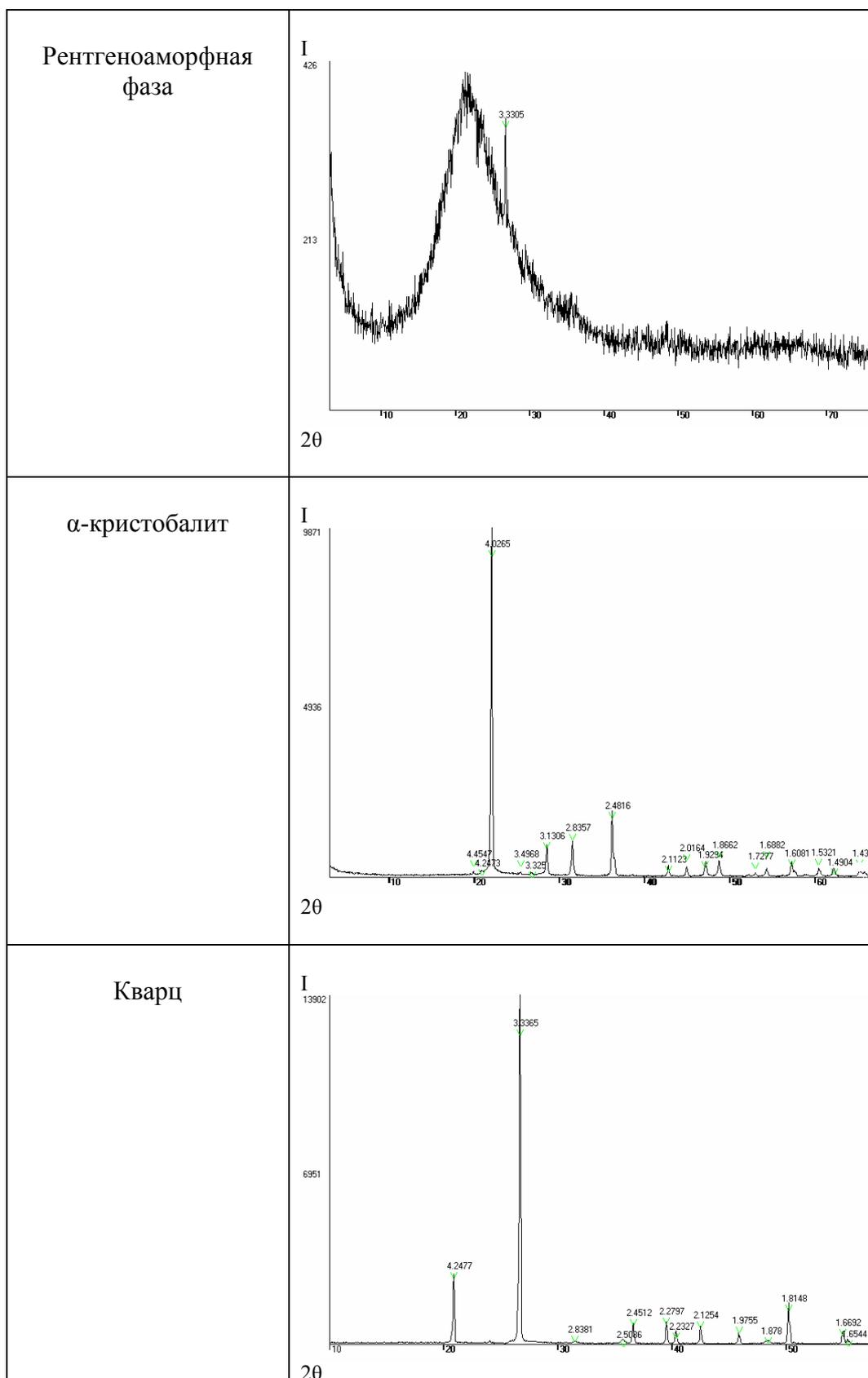
Образцы были сняты на дифрактометре ДРОН-3 (Cu K $\alpha$ -излучение, Ni – фильтр, V= 25 kV, I = 20 mA, метод порошка, проба истёрта в спирте в агатовой ступке до состояния пудры).

Были получены три основные фазовые модификации - кварц, кристобалит и кварцевое стекло, рентгенограммы приведены в таблице 2. Были определены температуры фазовых переходов и влияние температуры на скорость протекания перехода.

Также в процессе исследования данного кварцита установлено отсутствие фазы тридимита, что согласуется с данными большинства авторов, описывавших систему кремнезема. Были проведены эксперименты по получению тридимита. Исследовалась

роль закаливания вещества и возможность использования добавок в виде щелочных металлов. Тридимит получался только при условии наличия щелочных металлов.

Таблица 2. Рентгенограммы основных фазовых состояний кремнезема



Для сравнения данных были проведены исследования фазовых переходов первого рода на синтетическом кремнеземе. Установлено, что примеси щелочных металлов оказывают влияние не только на образование фазы тридимита, но и на сдвиг температурных пределов фазовых равновесий в сторону более низких температур. Так уже при 800 °С получалась смесь из тридимита и кристобалита.

Данная работа позволила оценить необходимые условия для использования кварцита месторождения Бурал-Сарьдаг в технологических процессах в интервале температур от 800 до 2000 °С.

Дополнительных исследований требует вопрос фазового перехода из твердого состояния в расплав, так как этот процесс проходит неоднозначно, и имеет особенности, влияющие на физические свойства. К примеру, большую роль оказывает структура расплава в процессе получения кварцевого стекла и керамики.

#### *Литература:*

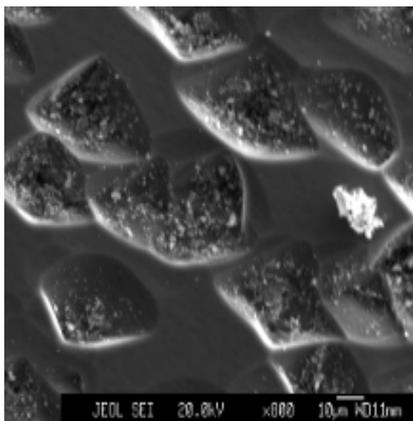
Прянишников В.П. Система кремнезема // Ленинград .1971

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ И ПРИМЕСЕЙ В МУЛЬТКРЕМНИИ

Тарасова С.М.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [starasova@igc.irk.ru](mailto:starasova@igc.irk.ru)*

Мультикремний (МК) является одним из широко используемых перспективных полупроводниковых материалов в производстве солнечных элементов (СЭ) благодаря низкой себестоимости и технологичности. Однако к настоящему моменту СЭ, изготовленные на его основе, имеют относительно низкие значения к.п.д. преобразования. Неконтролируемые примеси и различные кристаллографические дефекты оказывают непосредственное влияние на к.п.д., вследствие чего возникает острая необходимость исследований особенностей структуры мультикремния, полученного методом Бриджмена-Стокбаргера из металлургического сырья, и примесного состава материала.



*Рис.1.* Изображение фрагмента травленной поверхности МК в рентгеновских лучах.

Исследования структуры поверхности МК проводились с помощью металлографического кислотного селективного травления, оптической микроскопии в отраженном свете и электронно-зондового микроанализа. На травленной поверхности образцов МК с помощью оптической микроскопии были выбраны участки с определенными структурными дефектами (границами зерен различного вида, дислокациями, точечными включениями).

На рис. 1 изображена микрофотография поверхности МК, полученная с помощью электронно-зондового микроанализатора. В областях дислокационных ямок травления локализованы различные химические элементы (С, О, Fe). На границах зерен, содержащих дислокации, также были обнаружены примесные включения, причем располагаются они «внутри» ямок травления.

Результаты исследований структуры и распределения примесей согласно структурным особенностям были сопоставлены с результатами измерений электрофизических параметров материала, на основании чего сделаны выводы о характере взаимодействия примесей с различными дефектами структуры в МК.

# ПРИМЕНИМОСТЬ СЦИНТИЛЛЯТОРА $\text{BaF}_2:\text{Pr}^{3+}$ ДЛЯ ГАММА-КАРОТАЖА

Шендрик Р. Ю.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [Shendrik@ieee.org](mailto:Shendrik@ieee.org)*

## 1. Введение

Сцинтилляционные материалы широко используются для детектирования фотонов высокой энергии в физике высоких энергий, радиационном контроле и медицине. Также в последнее время они находят все большее применение в каротажных измерениях. Наиболее широко используемыми сцинтилляторами на сегодняшний день являются NaI-Tl, CsI-Tl, BGO (D. V. Ellis, J. M. Singer, 2007). Основные требования, предъявляемые к детекторам в каротажных измерениях, являются температурная стабильность выхода люминесценции, устойчивость к повреждению оболочки сцинтиллятора и коммерческая доступность. Наиболее важной характеристикой таких сцинтилляторов является температурная зависимость светового выхода. В данной работе исследуются кристаллы  $\text{BaF}_2:\text{Pr}$  в качестве перспективного сцинтиллятора для гамма-каротажных исследований.

$\text{BaF}_2$  известен как быстрый сцинтиллятор. Наносекундная кросс-люминесценция сопровождается медленным свечением автолокализованных экситонов. Последняя почти полностью тушится при температурах порядка 70 °С. При активации кристалла ионами празеодима ( $\text{Pr}^{3+}$ ) происходит уменьшение экситонной составляющей люминесценции, и появляется люминесценция, связанная с 5d-4f переходами в празеодиме. В спектре рентгено-люминесценции проявляются характерные полосы в области 200 – 300 нм (Radzhabov, 2009), характерное время затухания составляет 22 нс (Rodnyi et al., 2005). Таким образом, активация  $\text{BaF}_2$  ионами празеодима является одним из способов улучшения температурной стабильности светового выхода люминесценции в кристаллах  $\text{BaF}_2$ .

## 2. Методика эксперимента

Кристаллы  $\text{BaF}_2$  с различной концентрацией  $\text{Pr}^{3+}$  были выращены методом Стокбаргера в вакууме, в графитовых тиглях. Для измерений использовались образцы 8x10x2 мм. Для амплитудно-импульсных измерений кристаллы были отполированы и покрыты тефлоновой лентой. Возбуждение рентгено-люминесценции производилось Pd трубкой с напряжением на катоде 30 кВ и током 8 мА. В температурных измерениях

использовалась хромель-алюмелевая термопара. Спектр люминесценции измерялся с помощью монохроматора ВМ-4. Амплитудно-импульсные измерения проводились с помощью усилителя LPA 4902.2, фотоумножителя ФЭУ 39А и самодельного предусилителя.

### 3. Результаты

При активации ионами  $\text{Pr}^{3+}$  спектр рентгенолюминесценции  $\text{BaF}_2$  изменяется. Появляются полосы в области 200-300 нм, связанные с 5d-4f переходами в  $\text{Pr}^{3+}$  (рис. 1). С увеличением концентрации широкая экситонная полоса в области 300 нм уменьшается и происходит увеличение пиков, связанных с переходами в празеодиме (Radzhabov, 2009). При нагревании образца также происходит уменьшение экситонной полосы (рис. 1).

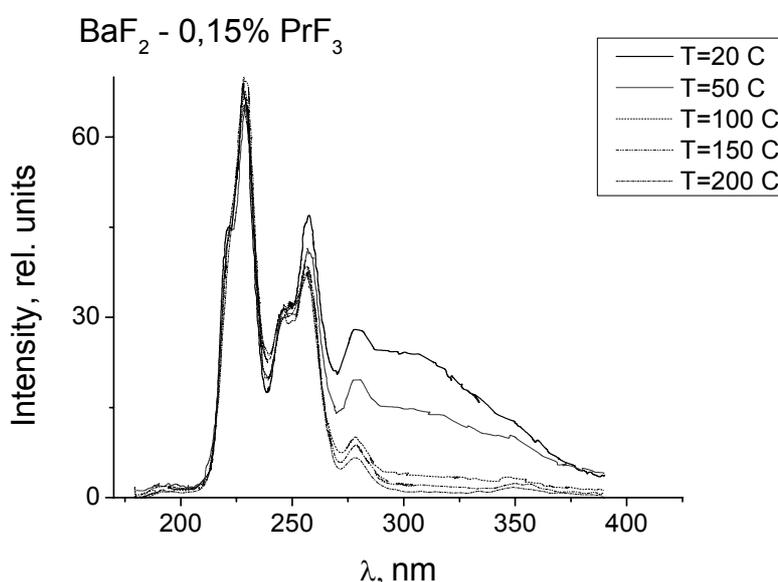


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции  $\text{BaF}_2 - 0,15\% \text{PrF}_3$  при различных температурах

На рис. 2 приведены температурные зависимости выхода люминесценции в  $\text{BaF}_2$  с различными концентрациями  $\text{Pr}^{3+}$  в полосе 228 нм, отнесенные к выходу люминесценции при комнатной температуре. Выход люминесценции практически не изменяется с температурой.

Интегральная зависимость выхода люминесценции (200-400 нм) приведена на рисунке 3. Интенсивность люминесценции уменьшается при температуре 200 °C на 25-50 процентов, в зависимости от концентрации.

Проводились также измерения амплитудно-импульсных спектров (рис. 4). Наибольший световой выход наблюдался в кристаллах  $\text{BaF}_2 - 0,045\% \text{PrF}_3$ , также для сравнения приведены спектры ВГО и «чистого»  $\text{BaF}_2$ .

#### 4. Обсуждение

При нагревании происходит тушение автолокализованных экситонов в кристалле. Поэтому мы наблюдаем уменьшение интенсивности экситонной полосы в спектре рентгенолюминесценции  $\text{BaF}_2$  с увеличением температуры (рис. 1, 3). Световой выход люминесценции, связанной с переходами 5d-4f в празеодиме, с температурой, как видно из рисунка 2, не уменьшается. Уменьшение интегрального свечения в кристалле (рис. 3) связано с тушением его экситонной компоненты. Таким образом, 5d-4f люминесценция возбуждается не переносом энергии экситона на центр люминесценции, что наблюдается при активации  $\text{BaF}_2$  церием (Radzhabov, Nepomnyashchikh, 2009), а электрон-дырочной рекомбинацией.

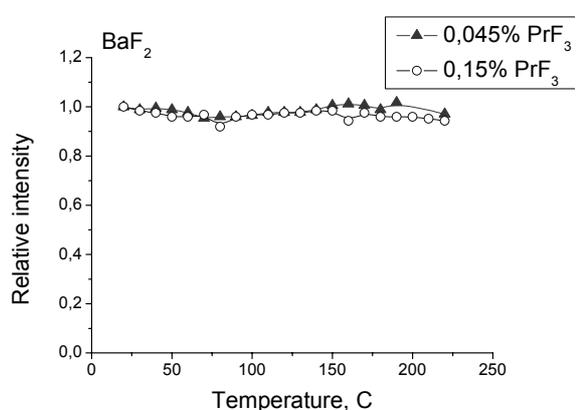


Рис. 2. Температурная зависимость относительного светового выхода (228 нм)  $\text{BaF}_2$  с различными концентрациями празеодима.

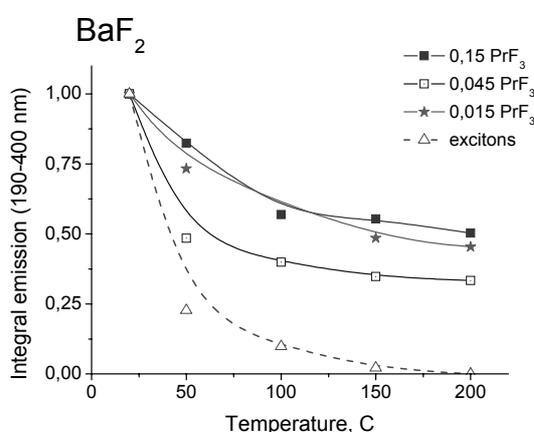


Рис. 3. Интегральный световой выход  $\text{BaF}_2$  с различными концентрациями  $\text{Pr}^{3+}$

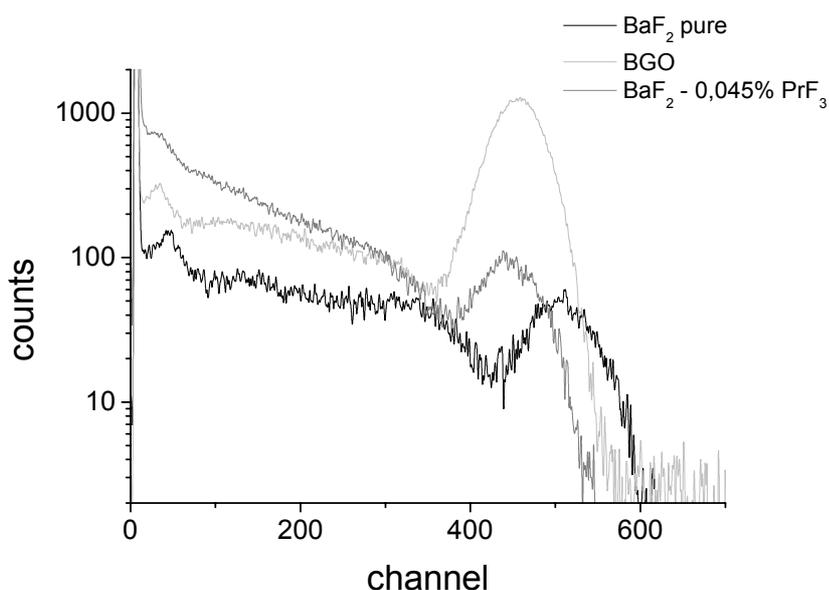


Рис. 4. Амплитудно-импульсные спектры BGO, “чистого”  $\text{BaF}_2$  и  $\text{BaF}_2: \text{PrF}_3$

При увеличении концентрации празеодима температурная стабильность светового выхода увеличивается, но при этом значительно уменьшается световой выход в кристалле. Температурная стабильность интегрального светового выхода люминесценции лучше, чем в кристаллах  $\text{BaF}_2 - \text{CeF}_3$  (Melcher et al, 1989). Наибольший световой выход наблюдался в кристаллах, активированных 0,045 %  $\text{PrF}_3$ . Он составил порядка 90 процентов от ВГО.

### 5. Заключение

Активация кристаллов  $\text{BaF}_2$  празеодимом приводит к заметному улучшению температурной стабильности светового выхода люминесценции, что делает возможным применение этих сцинтилляторов в гамма-каротаже. Однако существенным недостатком является низкий световой выход, что приводит к плохому энергетическому разрешению этого сцинтиллятора. Поэтому требуются дополнительные исследования по возможности увеличения светового выхода в исследуемых кристаллах для применения  $\text{BaF}_2 - \text{Pr}^{3+}$  в качестве сцинтиллятора для гамма-каротажа.

### *Литература:*

- D. V. Ellis, J. M. Singer. Well logging for earth scientists 2nd edition.-Springer, 2007
- C. L. Melcher, R. A. Manente, and J. S. Schweitzer. Applicability of barium fluoride and cadmium tungstate scintillators for well logging // IEEE Transactions on Nuclear Science.-1989.-Vol. 36.-No. 1.-pp. 1188-1182
- E. Radzhabov, Photon cascade emission of  $\text{Pr}^{3+}$  ion in alkaline earth fluorides // J. Phys.: Condens. Matter 14.-2009
- Evgeny Radzhabov, Alexander Nepomnyashchikh. Comparison of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  activators in alkaline-earth fluoride crystals, // SCINT 2009: Book of abstracts.-2009.-p. T11-1.
- P. A. Rodnyi, G. B. Stryganyuk, C. W. E. van Eijk, and A. S. Voloshinovskii. Variation of 5d-level position and emission properties of  $\text{BaF}_2:\text{Pr}$  crystals // Physical Review B.-2005.-V72.-p. 195112.

# ПРИРОДА УСТОЙЧИВОСТИ НЕСОРАЗМЕРНОЙ ТРЕХМЕРНОЙ СТРУКТУРНОЙ МОДУЛЯЦИИ ПРИБАЙКАЛЬСКОГО ЛАЗУРИТА

Шинкарева С.Н.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [Format\\_Irkutsk@mail.ru](mailto:Format_Irkutsk@mail.ru)*

На месторождениях Слюдянского метаморфического комплекса (Южное Прибайкалье) лазурит формировался в интервале  $\sim 600\text{-}500^\circ\text{C}$  и представлен широким набором структурных форм – кубической, триклинной, моноклинной, ромбической разностями. Триклинный и моноклинный лазуриты имеют соразмерно модулированные структуры. Структурные разновидности, как и сам минерал, характеризуются крупными полостями в Al,Si-упорядоченном алюмосиликатном каркасе, в которых располагаются большие сульфатные и сульфидные кластеры типа  $[\text{Na}_3\text{CaSO}_4]^{3+}$ ,  $[\text{Na}_3\text{CaS}]^{3+}$  и др. (Hassan et al., 1989). Упорядочение этих кластеров может приводить к полиморфизму и модуляциям структуры лазурита.

Наиболее сложная проблема, связанная с Прибайкальским лазуритом, состоит в наличии в его кубической модификации несоразмерной трехмерной структурной модуляции (НТМ). Синусоидальная 3D-модуляция неустойчива с позиций континуальной теории упругости, поскольку для нее не выполняются условия равновесия упругой среды (Таусон и др., 2009). Невозможна она и со структурно - кристаллографической точки зрения и, тем не менее, реально существует в ряде месторождений Прибайкалья, нередко являясь преобладающей (как, например, в Похабинском лазурите). Неустойчивость такой структуры предполагает особый механизм ее образования и сохранения, не характерный для равновесных минеральных систем. Для прояснения ситуации нами использованы методы экспериментальной геохимии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), атомно-силовой микроскопии (АСМ), высокотемпературной рентгенографии (ВТР), термоанализа (ТА). Эксперименты выполнены по методике (Таусон и др., 2009) в интервале температур  $550\text{-}580^\circ\text{C}$ . Использовали пирротинный индикатор летучести серы и кислородный буфер Ni-NiO. Степень протекания реакции снятия модуляции ( $\xi$ ) оценивали дифрактометрически, по соотношению интенсивностей отражений субъчейки и сателлитов. Продолжительность опытов составляла 100 и 500 ч. Исследование продуктов опытов методом РФЭС выполнено на приборе LAS-3000 фирмы Ribet, аналогично (Таусон и др., 2009). Образцы лазурита истирали непосредственно перед

съемкой. Микроскопическое изучение кристаллов с НТМ-структурой выполнено методом АСМ в контактной моде на сканирующем мультимикроскопе СММ-2000. Терморентгеновские исследования проведены на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER, метод ТА реализован на термоанализаторе STA 449 С фирмы NETZSCH в среде аргона.

В исследовании было намечено решить следующие задачи: 1) происхождение модуляции (ростовая или трансформационная); 2) механизм кристаллизации в случае ростовой природы модуляции; 3) причина и условия перехода системы в устойчивое состояние.

В ходе детального изучения проб лазурита с хорошо выраженной НТМ (месторождение Похабиха) было обнаружено несколько кристаллов с четко проявленными на гранях микроступенями роста. Статистический анализ распределения высот ступеней показал, что с вероятностью, вдвое превышающей вероятность случайного события, высоты ступеней кратны периоду несоразмерной модуляции  $T$ . По данным статистики по 6 профилям (60 точек), наиболее вероятные значения группируются вблизи целых чисел  $h/T$ , где  $h$ -высота объекта (ступени),  $T$  - период модуляции, но лишь до  $4T$  (рис. 1). Это, возможно, говорит о том, что рост происходит присоединением блоков определенного размера, т.е. модуляция имеет ростовую природу.

Ряд признаков указывает на диссипативный характер данной структуры. Это, как уже упоминалось, невозможность ее существования в условиях равновесия. Для формирования структуры лазурита важны окислительно-восстановительные реакции серы, определяющие, какие кластеры займут образующиеся структурные полости и в каких соотношениях. Периодическое поле смещений на фронте роста может быть вызвано периодической (колебательной) химической реакцией, скорее всего, реакцией восстановления сульфат-иона. Она приводит к формированию блоков (структурных модулей), которые устойчивы только в условиях поверхности, поскольку являются промежуточными элементами между твердой фазой и крупным комплексом в растворе. Поэтому на них не накладывается ограничение, свойственное элементам сплошной среды. Другой особенностью диссипативных структур является когерентность, и лазурит с НТМ действительно сохраняет целостность своей структуры и организует ее, несмотря на запрет равновесной термодинамики, как если бы он был вместилищем дальнедействующих сил (Пригожин и др., 2008). По-видимому, структура строится из модулей, присутствующих в среде роста, то есть самоорганизация охватывает и среду кристаллизации. При этом элементы структуры полностью когерентны, что доказывают

четкие, неразмытые дифракционные отражения. В диссипативных системах также проявляется зависимость конечного состояния от предыстории системы. Мы изучали несколько образцов лазурита с НТМ, отличающихся по степени развития модуляции. По данным РФЭС, они отличаются друг от друга и по распределению анионов серы, откуда следует, что их химическая предыстория также была до некоторой степени различной.

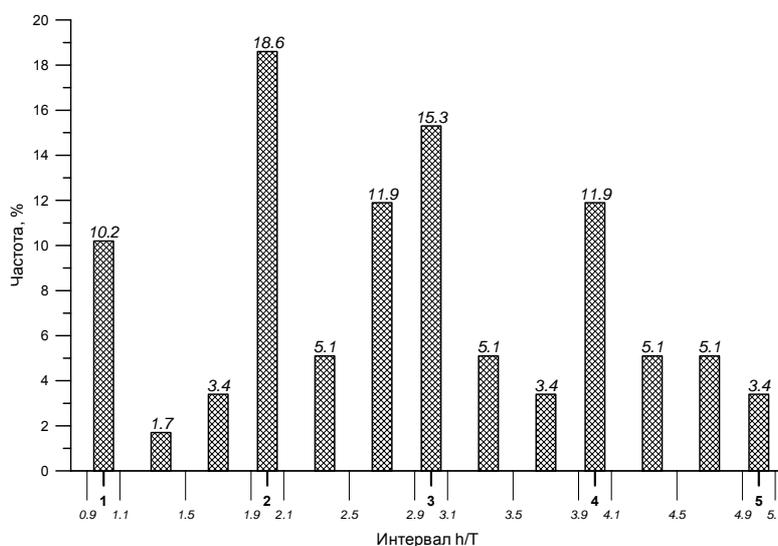
Мы полагаем, что механизм кристаллизации НТМ-лазури́та напоминает микроблочный рост (Юшкин, 1971) или так называемую коллоидно-химическую кристаллизацию, при которой кристаллиты коллоидной дисперсности образуют "крупногабаритную" кристаллическую решетку, соответствующую ориентированному дальнему порядку в трех измерениях (Холпанов и др., 2009). Самоорганизации и упорядоченности в подобных системах способствуют условия пневматолитовых процессов, причем наиболее эффективно система откликается на волновое давление, создаваемое колебаниями либо в самой системе, либо в подводящем агенте, например, в газовом потоке или гидротермальном растворе (Холпанов и др., 2009). Соединение кристаллитов друг с другом могут осуществлять подходящие по размеру молекулы и ионы. Именно поэтому модуляция легко снимается даже при умеренных температурах, например, за 24 ч при 600 °С. Не входящие в структуру "связующие" молекулы удаляются, и блоки соединяются "напрямую", одновременно лишаясь модуляции по причине химических реакций между полостными анионами серы, ведущих к выравниванию размера кластеров в полостях структуры.

Стабилизация подобной структуры, по-видимому, объясняется эффектом, обнаруженным в работе (Таусон и др., 2009). По причине некоторого кристаллохимического события при температуре  $T_x \sim 560 - 550$  °С, связанного с резким сжатием структуры и обнаруживаемого терморентгенографически в виде разрыва зависимости «температура-параметр субъчейки», происходит изоляция полостей структуры, содержащих кластеры с различным состоянием серы. Сформировавшаяся ростовым путем неравновесная кристаллическая структура НТМ-лазури́та при  $T < T_x$  сохраняет устойчивость за счет перемещений небольших ионов в энергетически наиболее выгодные положения, ограниченных пределами отдельных полостей (Таусон и др., 2009), и отсутствия реакций между анионами соседних полостей. В итоге степень порядка в распределении кластеров, достигнутая при  $T_x$ , остается постоянной.

Таким образом, в результате проведенного исследования выяснено, что НТМ-структура в кубическом лазурите из Прибайкалья имеет ростовое происхождение, а не является метастабильным состоянием при неполном полиморфном превращении. Она

могла возникнуть в результате эволюции диссипативной системы, представленной блоками, структура которых модулирована под воздействием периодической окислительно-восстановительной реакции серы. При температуре  $\leq \sim 550^\circ\text{C}$  такая структура сохраняется в состоянии вынужденного равновесия по причине отсутствия взаимодействия между анионами серы соседних полостей.

*Работа выполнена под руководством В.Л.Таусона, в получении экспериментальных данных принимали участие А.Н.Сапожников и С.В.Липко. Поддержка грантами РФФИ №№ 09-05-00089 и 08-05-98052-р\_сибирь.*



*Рис.1.* Распределение частот высот ступеней роста на кристалле лазурита с НТМ. Максимумы частот группируются вблизи целых чисел, кратных периоду модуляции, до 4 Т.

### *Литература:*

Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой // М.: Изд. ЛКИ.-2008.-296 с.

Таусон В.Л., Сапожников А.Н., Шинкарева С.Н., Лустенберг Э.Е. Природа устойчивости несоизмерной трехмерной структурной модуляции в Прибайкальском лазурите (данные экспериментов при  $550^\circ\text{C}$ ) // Геохимия.-2009.-№8. С.866-881.

Холпанов Л.П., Гусев Б.В. Блочная коллоидно-химическая кристаллизация материалов // М.: Научный мир.-2009.-40 с.

Юшкин Н.П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар: Коми ФАН СССР.-1971.-52 с.

Hassan I., Buseck P.R. Incommensurate-modulated structure of nosean, a sodalite-group mineral// Amer. Miner.-1989.-V.74.-№ 3/4.-P.934-410.

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГЕОХИМИИ

### **К МЕТОДИКЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ**

Адамович Н.Н., Главатских С.П., Вотяков С.Л.

*Институт геологии и геохимии УрО РАН,  
пер. Почтовый, 7, Екатеринбург, 620075, [Adamovich@igg.uran.ru](mailto:Adamovich@igg.uran.ru)*

В оптической эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС и -МС) появление коммерческих лазеров высокой мощности решило проблему прямого микроэлементного анализа твердофазных проб, в том числе природных минералов с локальностью определения до 10-20 мкм. При лазерной "абляции" (ЛА) приповерхностная часть пробы испаряется и переносится в виде аэрозольных продуктов потоком инертного аргона в плазменную горелку с последующим детектированием либо свободных ионов, либо эмиссионных спектров. ЛА – надежный метод ввода проб в плазму, который позволяет получать прецизионные данные по их локальному микроэлементному (изотопному) составу в схеме их прямого испарения, однако в приложении к разным группам минералов требует детальной проработки, поскольку в ряде минералов процесс испарения – неравномерный, наблюдается оплавление краев кратера, разбрызгивание пробы и т.д.

**Цель работы** – исследование топологии (формы и объема) кратеров, возникающих при лазерном испарении некоторых сульфидных минералов и минерала циркона, как основы для отработки методики их микроэлементного анализа в масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

**Методы исследования** – квадрупольная масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр ELAN-9000); приставка для ЛА LSX-500 с лазером YAG:Nd (длина волны излучения 266 нм); сканирующий электронный микроскоп JEOL-JSM6390LV; атомно-силовой микроскоп Explorer-Thermo Microscopes.

**Объекты исследования** – сульфидные минералы (галенит, пирит, молибденит, антимонит, сфалерит и халькопирит) и неоднородные микрокристаллы аксессуарных цирконов.

**Результаты.** В методе ИСП-МС-ЛА основное значение при испарении имеет строение минерала, его химический состав, свойства поверхности и степень

авторадикационной деструкции, а также условия испарения минерала – мощность лазера, частота и количество импульсов и др.; в работе сообщается об особенностях ЛА зерен гетерогенных цирконов с ядром и сульфидов (рис.1-3); проанализированы особенности испарения этих минералов (степень оплавления краев, разбрызгивание проб и др.). Показано, что отмеченные особенности лазерного испарения ухудшают такие аналитические характеристики ИСП-МС-ЛА методики как точность и воспроизводимость результатов.

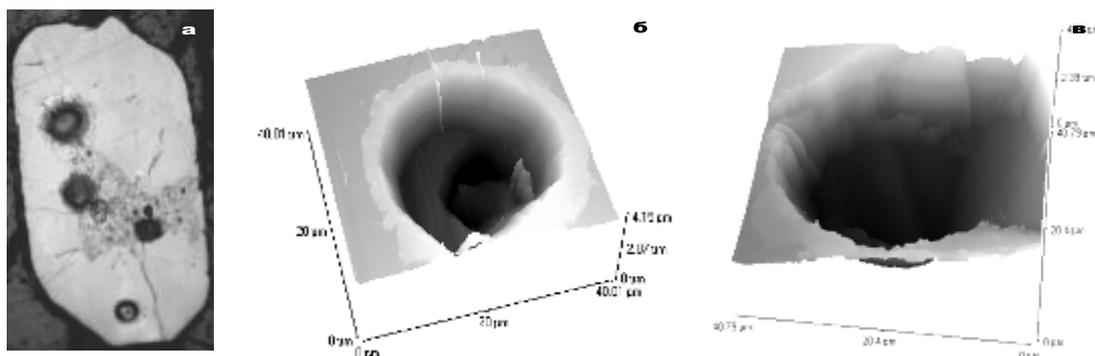


Рис. 1. Микрозерно гетерогенного циркона (а) и форма кратеров (б, в) при лазерной абляции. Данные атомной силовой микроскопии.

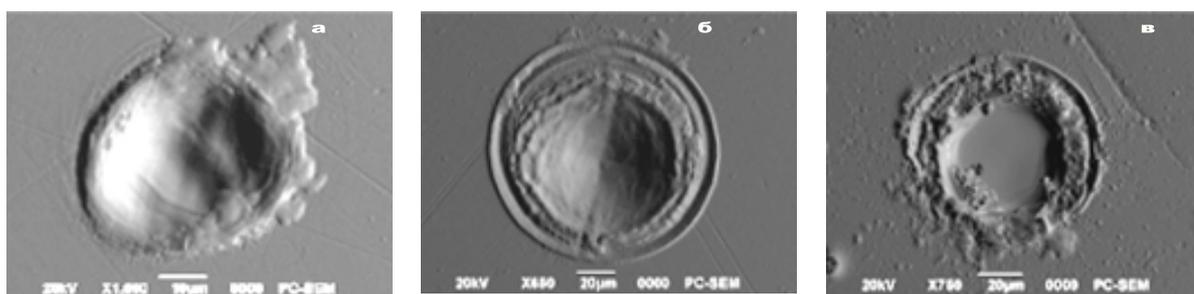


Рис. 2. Кратеры, полученные при лазерной абляции галенита при различной мощности лазера 0,09 (а), 0,9 (б) и 0,45 мДж (в) (частота повторения импульсов 5 (а, б), и 20 гц (в), 10 импульсов). Данные растровой электронной микроскопии.

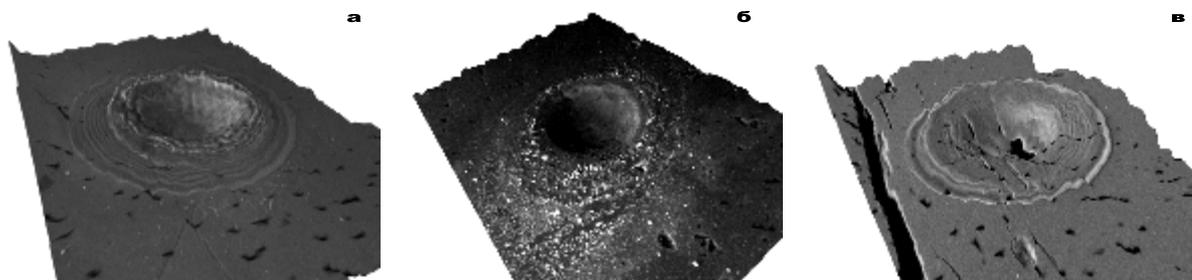


Рис. 3. Кратеры, полученные при лазерной абляции галенита (а), пирита (б) и антимонита (в) (мощность лазера 0,9 мДж, частота 10 Гц, 30 импульсов, диаметр лазерного пучка 100 мкм). Данные растровой электронной микроскопии.

В качестве примера для оценки возможностей ИСП-МС-ЛА анализа в режиме внутренней стандартизации представлены результаты исследования таблетированного карбонатного стандарта MACS-3 (Microanalytical Carbonate Standard) Международной ассоциации геоаналитиков, разработанного в рамках Международной программы круговых лабораторных испытаний GeoPT. Для калибровки масс-спектрометра и выполнения анализа проводилась ЛА двух зон пробы (рис.4); полученные таким образом результаты сопоставлены с аттестованными величинами содержаний элементов (Ag, As, Au, Br, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pd, Pb, Pr, Pt, Ru, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr) на рис. 4; систематические отклонения статистически незначимы; разброс данных не превышает границ погрешности метода. Внутренняя стандартизация улучшает правильность анализов путем корректировки различий в скорости испарения пробы, вызванных различием состава матрицы пробы и стандарта, а также условий фокусировки лазера на них. При этом повышается и точность анализа, поскольку внутренний стандарт компенсирует кратковременные флуктуации в процессе лазерного пробоотбора, транспортировки и возбуждения.

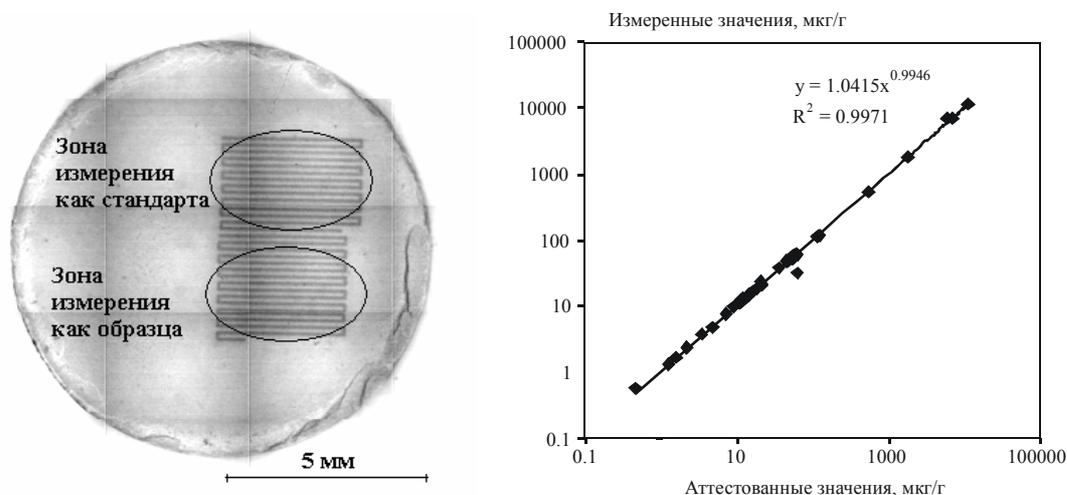


Рис. 4. Фото таблетки образца MACS-3 со схемой сканирования пучка лазера в двух его зонах и результаты анализа в сопоставлении с аттестованными значениями концентраций.

**Выводы.** Исследована топология (форма и объем) кратеров, возникающих при лазерном испарении различных сульфидных минералов и минерала циркона, как основы для отработки методики их микроэлементного анализа в масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, проведен анализ таблетированного карбонатного стандарта MACS-3 с целью оценки возможностей ИСП-МС-ЛА анализа в режиме внутренней стандартизации. Лазерная абляция является прогрессивным методом, который в настоящее время используется в аналитической химии и геохимии для прямого

локального и послойного анализа образцов (непосредственно без пробоподготовки); метод расширяет возможности применения ИСП-МС к широкому кругу новых типов проб, которые были до этого недоступны для анализа из-за ограничений общепринятых методов их растворения.

*Работа выполнена в рамках программ РАН №14 "Научные основы рационального природопользования", №20 "Создание и совершенствование методов химического анализа", при финансовой поддержке РФФИ проект № 09-05-00513а и гранта молодых ученых УрО РАН.*

*Литература:*

Durrant S.F. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects // J. Anal. At. Spectrom.-1999.-V.14.-P.1385–1403.

Fietzke J., Liebetrau V., Gunther D. An alternative data acquisition and evaluation strategy for improved isotope ratio precision using LA-MC-ICP-MS applied to stable and radiogenic strontium isotopes in carbonates // J. Anal. At. Spectrom.-2008.-V.23.-P.955–961.

Hager J.W. Laser Sampling ICP-MS: Quantitation Without Matrix Matched Standards // PE SCIEX.-9P.-1990.

Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. Reviews in mineralogy and geochemistry. ZIRCON // Mineralogical society of America.-2003.-V.53.

Stefańka Z., Katona R., Varga Z. Laser ablation assisted ICP-MS as a tool for rapid categorization of seized uranium oxide materials based on isotopic composition determination // J. Anal. At. Spectrom.-2008.-V.23.-P.1030-1033.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭПГ НА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ AANALYST-800 С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

Воронова И.Ю.

*Научный руководитель: к.ф.-м.н. Меншиков В.И.  
Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [ivoronova@igc.irk.ru](mailto:ivoronova@igc.irk.ru)*

Атомно-абсорбционная спектрометрия считается универсальным методом определения большинства металлов (в том числе и элементов платиновой группы (ЭПГ)) как в области следовых, так и в области высоких содержаний этих элементов. Расширение числа геохимических задач требует усовершенствования методов анализа и аналитического оборудования применяемого для определения содержаний металлов в различных объектах.

В данной работе при определении ЭПГ был использован современный атомно-абсорбционный спектрометр AAnalyst-800 фирмы Perkin-Elmer, США. Так как наибольший интерес представляет определение "низких" содержаний ЭПГ, при их определении была использована электротермическая атомизация (с коррекцией неселективного поглощения с помощью продольного эффекта Зеемана с модулируемым магнитным полем). Выбор аналитических параметров прибора для определения конкретного элемента осуществляется автоматически программным обеспечением прибора (табл.1), однако, в случае необходимости, параметры могут быть изменены вручную.

Таблица 1. Температурно-временные параметры для THGA-800

Элемент \ Программа	Испарение	Сушка	Озольение	Атомизация gas-stop	Отжиг
Pt	31сек 110°C	45 сек 130°C	30 сек 1300°C	5 сек 2200°C	<b>4 сек</b> <b>2450°C</b>
Pd	31сек 110°C	45 сек 130°C	30 сек 900°C	5 сек 2200°C	<b>4 сек</b> <b>2450°C</b>
Ru	31сек 110°C	45 сек 130°C	30 сек 1300°C	5 сек 2400°C	<b>4 сек</b> <b>2450°C</b>
Rh	31сек 110 °C	45 сек 130°C	30 сек 1400°C	5 сек 2400°C	<b>4 сек</b> <b>2450°C</b>
Ir	<b>31сек</b> <b>110°C</b>	<b>45 сек</b> <b>130°C</b>	<b>30 сек</b> <b>1200°C</b>	<b>5 сек</b> <b>2400°C</b>	<b>4 сек</b> <b>2450°C</b>

Калибровка прибора проводилась с использованием градуировочных растворов, которые готовили путем разбавления исходных солянокислых растворов с

концентрациями ЭПГ 1000 мг/мл, до рабочих растворов требуемой концентрации. Калибровочные прямые были построены для каждого определяемого элемента (рис.1-3).

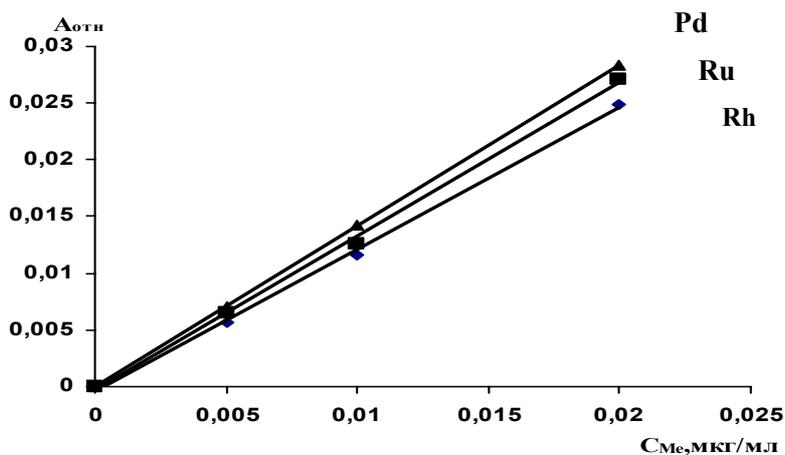


Рис.1. Калибровочные прямые для Pd, Ru и Rh при ЭТААС определении на AAnalyst –800

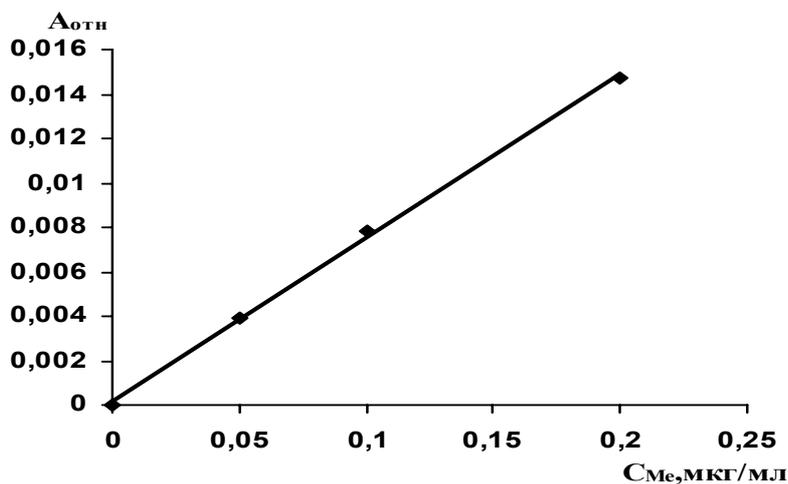


Рис.2. Калибровочная прямая для Ir при ЭТААС определении на AAnalyst -800

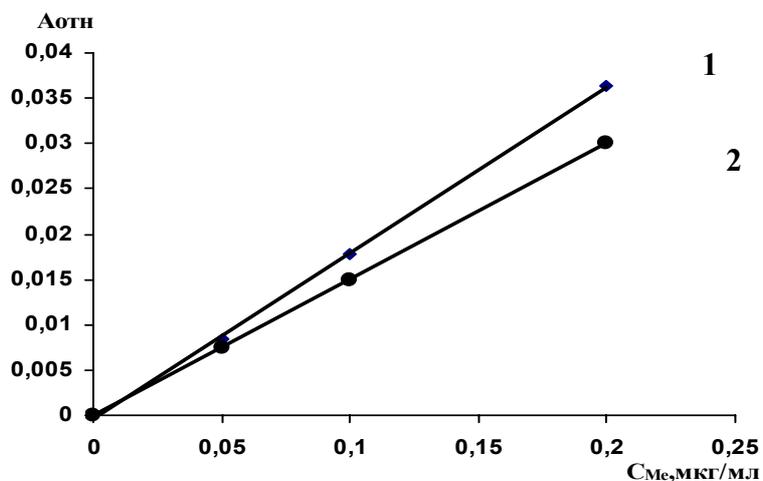


Рис.3. Калибровочные прямые для Pt при ЭТААС определении на AAnalyst -800; 1-водные растворы, 2- органические растворы

Для Pt также была сделана калибровка по органическим растворам (рис.3). Введение органических растворов в графитовую печь осуществлялось вручную, так как автодозатор, входящий в комплектацию прибора, предназначен только для дозирования водных растворов.

Полученные калибровочные прямые были использованы для дальнейшего определения содержаний ЭПГ в пробах. В качестве растворов "реальных" проб использовали растворы, полученные после кислотного разложения горных пород. Полученные растворы были предварительно пропущены через хроматографическую колонку с катионитом (аналитик Власова В.Н.) с целью отделения мешающих компонентов матрицы. Результаты определения ЭПГ на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst-800 приведены в таблице 2.

Была сделана попытка определения содержаний ЭПГ в растворах, полученных после микропробирной плавки на никелевый штейн. Но такой анализ затруднен ввиду высоких концентраций никеля в растворах, получаемых после кислотной обработки сульфидных корольков ( $C_{\min} = 20$  мкг/мл) и требует поиска индивидуальных подходов при определении ЭПГ с электротермической атомизацией (экстракционное или хроматографическое отделение).

Атомно-абсорбционный спектрометр AAnalyst-800 позволяет снизить пределы обнаружения ЭПГ, а также избавиться от эффекта "памяти", так как использование печи поперечного нагрева (THGA) позволяет достигать более высоких температур отжига.

Таблица 2. Результаты определения ЭПГ на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst-8000

№ пробы	C <sub>Me</sub> , г/г				
	Pt	Pd	Ru	Ir	Rh
C3-184	0,1	0,2	0,03	2,71	0,00
C3-184 повт	0,2	0,0	-	-	-
C3-185	0,4	0,0	0,00	2,14	0,00
C3-187	0,2	0,0	-	-	-
C3-205	0,0	0,0	-	-	-
C20-90	0,0	0,0	-	-	-
C20-127	0,0	0,0	-	-	-
C20-151	0,0	0,0	-	-	-
C20-218	0,0	0,0	-	-	-
C20-240	0,1	0,1	0,00	0,63	0,00
C20-276	0,3	0,3	0,03	0,64	0,00
C20-277	0,3	0,2	0,00	0,13	0,00
C20-278	0,2	0,2	0,00	0,61	0,00
C20-285	0,0	0,1	-	-	-
ECO-2	1,6	2,9	0,00	2,27	0,00
Ж-3	0,9	7,2	0,00	0,25	0,64

Аттестованные значения: Ж-3: Pt – 1,16 г/г; Pd – 5,6 г/г; Ru – 0,20 г/г; Ir – 0,06 г/г; Rh – 0,66 г/г; ECO-2: Pt – 1,06 г/г; Pd – 2,12 г/г;

Однако, если в пробах слишком сложная и разнообразная матрица (руды и горные породы), а концентрации ЭПГ слишком низки, то сигнал фона (матрицы) может забивать "полезный" сигнал. В таком случае необходимо применять методы предварительного отделения или концентрирования ЭПГ.

Проведенные исследования являются началом работ по изучению проблем определения ЭПГ на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst-800 и в дальнейшем такие работы будут продолжены.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Загорулько Н.А.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [natalina1981@mail.ru](mailto:natalina1981@mail.ru)*

Йод является незаменимым микроэлементом в организме человека. Его недостаток приводит к развитию йоддефицитных заболеваний, таких как эндемический зоб и др. (Авцин, 1991). Содержание йода в воде отражает обеспеченность им лито- и биосферы в регионе, так как оно показывает количество подвижных форм элемента, легко усваиваемых растениями, а следовательно, поступление его в организм человека и животных (Савченков и др., 2002).

В природных водах йод присутствует в виде  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  и йод-органических соединений. Важнейшим фактором, определяющим его содержание, является минерализация вод, поскольку наличие положительно заряженных ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и других способствует удержанию отрицательно заряженных йодид- и йодат-ионов (Виноградов, 1967). Пресные воды чаще содержат 0,001-0,003, реже до 0,005 мг/дм<sup>3</sup> йода (Покатилов, 1983).

Для определения содержания йода в природных водах необходимо применять высокочувствительные методы. В литературе описаны способы определения как йодид-, так и йодат-ионов. Общее содержание йода в воде находят после перевода всех форм элемента в определяемую ( $\text{I}^-$  или  $\text{IO}_3^-$ ) (Лурье, 1971; Горемыкин, 1976). Одним из таких методов является инверсионная вольтамперометрия (ИВА). Его сущность заключается в предварительном электроконцентрировании йодид-ионов на поверхности рабочего (индикаторного) электрода при постоянном потенциале в виде малорастворимого соединения и последующем электрорастворении осадка с поверхности электрода (Выдра, 1980).

В Томском политехническом университете была разработана и аттестована методика определения массовой концентрации йода в йодированных продуктах (минеральные и питьевые воды, безалкогольные напитки, хлеб, поваренная соль) с использованием ртутно-пленочного электрода (ФР.1.31.2001.00214).

Целью данной работы была адаптация выше указанной методики для определения йода в природных водах.

Измерение массовой концентрации йода проводили на компьютеризированном вольтамперометрическом комплексе СТА производства ООО "ЮМХ" (г. Томск) по двухэлектродной схеме. Индикаторным электродом являлся ртутно-пленочный электрод, который представляет собой фторопластовый стержень с запрессованной серебряной проволокой. Покрытие ртутью проводили путем опускания рабочей части электрода в металлическую ртуть на 2-3 с. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (в 1 моль/дм<sup>3</sup> КСl). Потенциал электроконцентрирования равен 0,0 В. Диапазон развертки потенциала от 0,0 до -1,2 В. Потенциал катодного пика йода –  $0,3 \pm 0,05$  В. В качестве фонового электролита использовали 0,1 моль/дм<sup>3</sup> нитрата калия с добавлением аскорбиновой кислоты. Все используемые реактивы марки *ос.ч* или очищенные перегонкой. Воду использовали деионизированную.

Пробы воды отбирали в бутылки из темного стекла. Для избежания потерь йода образцы консервировали добавлением щелочи (NaOH 20%) до pH > 11. Пробы хранили при температуре 5-7 °С .

Подготовка проб требуется для перевода всех форм йода в электрохимически определяемую форму – йодид-иона, и устранения мешающего влияния других компонентов (органических примесей и кислорода). Влияние кислорода устраняют, пропуская через раствор ток инертного газа (азота). Для восстановления йодат-иона до йодида используют аскорбиновую кислоту. В приведенной аттестованной методике при анализе питьевых и минеральных вод не используется разложение проб, следовательно, не учитываются йод-органические соединения. Кроме того, в некоторых водах могут присутствовать органические примеси, мешающие определению йода. Диапазон содержания элемента, определяемых данным методом от 0,005 до 1,3 мг/дм<sup>3</sup>. Содержание йода в природных водах часто лежит ниже предела определения, поэтому возникает необходимость их концентрирования.

Нами было применено разложение проб воды спеканием с калием азотнокислым и гидроокисью натрия (как для пищевых продуктов) (Слепченко, 2003). Одновременно проводилось концентрирование проб.

**Методика.** Пробу воды объемом 10 см<sup>3</sup> помещают в кварцевый стаканчик, добавляют 0,5 см<sup>3</sup> раствора NaOH с концентрацией 10 % и 1 см<sup>3</sup> раствора нитрата калия с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. Стаканчик ставят в комплекс пробоподготовки "Темос-Экспресс" с температурой 130 °С до полного высушивания раствора. После этого температуру комплекса увеличивают до 480 °С и спекают пробы в течение 15 мин. Далее стаканчики вынимают, охлаждают, добавляют 8 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды и

подкисляют серной кислотой с концентрацией 1,0 моль/дм<sup>3</sup> до pH 2-3. Добавляют примерно 0,01 г аскорбиновой кислоты. Содержание йода в пробах оценивают способом добавок.

Оценена случайная составляющая погрешности методики (внутрилабораторная прецизионность) по результатам определения йода в природной воде. Относительное среднеквадратичное отклонение  $S_{Rл}$  составило 0,13.

Получены предварительные данные оценки систематической и случайной составляющих погрешности на стандартных растворах йодид-иона. Результаты приведены в табл.1.

Таблица 1. Характеристики погрешности определения йода в стандартных растворах

№ образца	$C_{10}$ в АС, мг/дм <sup>3</sup>	$C_{1ср}$	n	Характеристика случайной составляющей погрешности $\pm \sigma$ , %.	Характеристика систематической составляющей погрешности $\pm \delta_c$ , %.
1	0,0010	0,00084	6	9	18
2	0,0030	0,0026	6	8	13
3	0,0050	0,0044	6	6	12

Методика была применена для определения йода в природной воде. Были отобраны пробы из различных водных источников в п. Листвянка: р. Крестовка (выше и ниже жилого массива), колодец и оз. Байкал (водозабор). Результаты измерения массовой концентрации йода в воде приведены в табл. 2.

Таблица 2. Содержание йода в воде п. Листвянка, мг/дм<sup>3</sup>

Пункт отбора	Дата отбора	
	18.02.2009	22.04.2009
Водозабор	0,0022 $\pm$ 0,0006	0,0025 $\pm$ 0,0008
р. Крестовка (выше поселка)	0,0018 $\pm$ 0,0005	0,0022 $\pm$ 0,0007
р. Крестовка (ниже поселка)	-	0,0023 $\pm$ 0,0007
Колодец	0,0042 $\pm$ 0,0013	-

#### Литература:

- Авцин А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А. и др. Микроэлементозы человека. - Москва: Медицина, 1991.
- Виноградов А.П., Введение в геохимию океана.- Москва: Наука, 1967.
- Выдра Ф., Штулик К., Юланова Э., Инверсионная вольтамперометрия. -Москва: Мир, 1980.
- Горемыкин С.В., Соьер В.Г., Семенов А.Д. Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах.- Ленинград: Гидрометеиздат, 1976.
- Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – Москва: Химия, 1971.
- Савченков М.Ф., Селятицкая В.Г., Колесников С.И. и др. Йод и здоровье населения Сибири. – Новосибирск: Наука, 2002.
- Слепченко Г.Б., Пичугина В.М. Определение йода в йодированных пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии.// Химия и химическая технология.- 2003.- Т.46.- № 5. – С. 74 – 76.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСП-МС АНАЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО НЕАТТЕСТОВАННЫМ ЭЛЕМЕНТАМ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ИГХ СО РАН

Мысовская И.Н.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского 1а, Иркутск, 664033, [fin@igc.irk.ru](mailto:fin@igc.irk.ru)*

Обширная коллекция государственных стандартных образцов (ГСО) природных сред, разработанная в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН [Лончих и др., 1988; <http://www.igc.irk.ru>], включает в себя различные по составу горные породы, илы, почвы, рыхлые отложения, золы углей, а также биологические материалы. Они нашли широкое применение в практике отечественных лабораторий (как для контроля правильности результатов анализа, так и для процедур градуирования) при анализе геологических и экологических проб. Однако полноценное их использование иногда затруднительно вследствие ограниченности круга элементов с аттестованными характеристиками, к тому же имеются неточности аттестации. Это относится, прежде всего, к ГСО, выпущенным два-три десятка лет назад. По ряду элементов (в частности, редкоземельным) для многих из них данные были представлены лишь в ранге рекомендованных значений (<http://www.igc.irk.ru>) или отсутствовали вообще, что было связано с аналитическими возможностями тех лет.

В настоящее время одним из наиболее эффективных методов многоэлементного анализа вещества является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Большое количество элементов на уровне следовых и ультраследовых содержаний, в частности, редкие и редкоземельные (РЗЭ), определяются в основном именно этим методом в разнообразных по составу геологических материалах с хорошей воспроизводимостью результатов анализа.

В настоящей работе ИСП-МС метод использовался для получения новых дополнительных данных по содержанию около 40 элементов в 10 ГСО горных пород: магматических различного состава от основного (СТ-1А, СГД-1А) – к среднему (СКД-1 и ССВ-1) – и до кислого (СГ-3 и СГ-1А) и метаморфических (ССЛ-1), а также осадков (БИЛ-1, БИЛ-2 и СГХМ-3).

Исследуемые образцы анализировали с помощью двух ИСП-МС приборов: квадрупольный PlasmaQuad PQ2<sup>+</sup> (VG Elemental, Англия) и с магнитным сектором

*ELEMENT 2* (Finnigan MAT, Германия). Масс-спектрометр *ELEMENT 2* более чувствительный с двойной фокусировкой, позволяющей регистрировать сигнал в трех разрешениях: низкое (LR) – 300, среднее (MR) – 4000 и высокое (HR) – 10000 М/ΔМ, где ΔМ – разность масс изотопов. Применение MR и HR режимов разрешения способствует решению многих проблем спектральных наложений без математической коррекции, которую часто необходимо применять при работе на квадрупольных ИСП-МС приборах (Jarvis et al, 2003). Работу масс-спектрометров осуществляли при стандартных для них операционных условиях (см. табл.).

Таблица. ИСП-МС операционные условия

Прибор	<i>PlasmaQuad PQ2<sup>+</sup></i> (Termo Elemental)	<i>ELEMENT2</i> (Finnigan MAT)
Газ	Аргон	Аргон
Входная мощность ВЧ-генератор	1350 Вт	1150 Вт
Отраженная мощность	< 5 Вт	< 4 Вт
<u>Расходы газовых потоков (Аргон):</u>		
транспортирующего	0,895 л/мин	0,8-0,95 л/мин
(в распылителе)		
охлаждающего (внешний)	13 л/мин	16 л/мин
аксиальный, плазмообразующий	0,9 л/мин	0,9-1,2 л/мин
Скорость подачи раствора	~1 мл/мин	0,8-1 мл/мин
Распылитель	de Galan (V-образный)	Meinhard (концентрический)
Время подвода образца	60 с	60 с
Время регистрация спектра	70 с	100-120 с
Время промывки	120 с (3 % HNO <sub>3</sub> )	120-240 с (3 % HNO <sub>3</sub> )
Внутренний стандарт	In и Bi (10 нг мл <sup>-1</sup> )	Rh (2 нг мл <sup>-1</sup> )
Чувствительность	1x10 <sup>5</sup> имп./с на 1 нг мл <sup>-1</sup> In	1x10 <sup>6</sup> имп./с на 1 нг мл <sup>-1</sup> In

Для перевода вещества в раствор использовались известные способы пробоподготовки:

- (А) разложение смесью кислот (*HF/HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>*) в открытых системах – для пород основного и частично среднего состава (габбро, базальтоиды, диориты, гранодиориты, андезиты и др.), практически не содержащих цирконов;
- (Б) разложение смесью кислот (*HF/HNO<sub>3</sub>* под давлением с последующим добавлением *HClO<sub>4</sub>*) в автоклавах – для основных и осадочных пород с низкими содержаниями аналитов;
- (В) сплавление образцов с безводным метаборатом лития (1:4) в стеклоуглеродных тиглях при последующем разложении плавня смесью *HF* и *HNO<sub>3</sub>* – для кислых пород, имеющих в своем составе цирконы, гранаты, магнетиты, шпинели и другие тугоплавкие минералы, а также для проб с большим количеством органического углерода.

Для оценки правильности результатов анализа использовали хорошо охарактеризованные стандартные образцы Геологических служб США, Японии и Китая горных пород различного состава: основного BIR-1, JB-2, BHVO-1, BCR-1 (базальты) и JGb-1 (габбро); среднего AGV-1 (андезит) и JG-3 (гранодиорит); кислого RGM-1 (риолит), G-2 и JG-2, (граниты) и состава сиенита STM-1. Анализ образца сланца ССЛ-1 контролировали по ГСО сланцев Сухого Лога: СЧС-1 и СЛг-1 (ИГХ СО РАН). Для каждого стандартного образца при соответствующих условиях анализа (способ разложения и тип прибора) находили отношение  $C_{\text{ИСП-МС}}/C_{\text{Атт}}$ , где  $C_{\text{ИСП-МС}}$  – найденные средние содержания,  $C_{\text{Атт}}$  – компилированные или аттестованные значения. Для всех используемых для контроля СО, в целом, эти отношения были в пределах  $1 \pm 0,2$  (расхождения не более 20 %). На рис. 1 в качестве примера даны отношения  $C_{\text{ИСП-МС}}/C_{\text{Атт}}$  для AGV-1, BHVO-1, G-2 и СЛг-1 при трех способах пробоподготовки. Для дополнительного контроля правильности результатов анализа использовали нормализованные по хондритам (каменным метеоритам) кривые распределения РЗЭ, которые являются одним из основных инструментов геохимических исследований природных процессов.

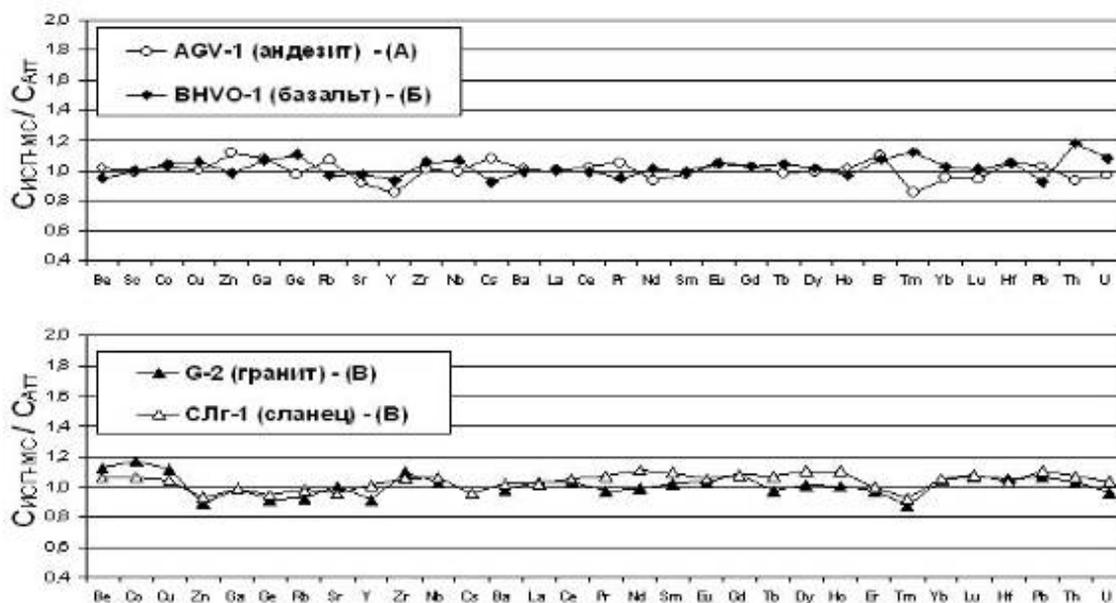
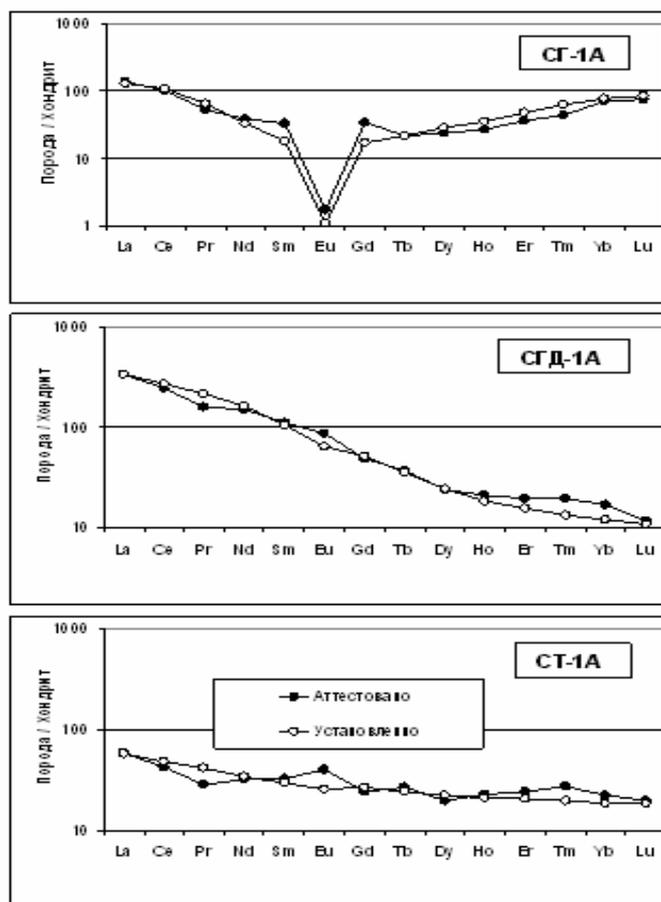


Рис. 1. Отклонение ИСП-МС результатов ( $C_{\text{ИСП-МС}}$ ) от аттестованных значений ( $C_{\text{Атт}}$ ) для стандартных образцов при использовании трех способов пробоподготовки: разложение смесью кислот в открытых системах (А), и в автоклавах (Б); сплавление образцов с  $\text{LiBO}_2$  (В).

Из рис. 2, где в качестве примера представлены нормализованные по хондриту (Sun et al, 1989) распределения РЗЭ для ГСО ранней аттестации: СГ-1А, СГД-1А и СТ-1А, видно,

что ИСП-МС данные дают более плавные кривые по сравнению с аттестованными значениями.

Необходимые метрологические характеристики (пределы обнаружения, внутрилабораторная прецизионность, доверительные интервалы) и установленные содержания будут представлены в докладе.



Таким образом, в настоящей работе для семи ГСО горных пород различного состава и трех ГСО осадков установлены содержания элементов, неаттестованных или имеющих статус рекомендованных, а также уточнены некоторые аттестованные значения. Полученные данные, дополняющие элементную характеристику этих ГСО, могут быть полезны в аналитической практике как опорные при проверке правильности результатов анализа.

Рис. 2. Нормализованные по хондриту (Sun et al., 1989) распределения РЗЭ.

#### Литература:

Лончих С. В. , Петров Л. Л. Стандартные образцы состава природных сред. – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение.-1988.-277с.

Электронный ресурс: <http://www.igc.irk.ru>

Jarvis K. E., Gray A. L., Houk R. S. Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry.–UK. 2003.–380 с.

Sun S. S., McDonough W. F. // Geol. Soc. Spec. Publ.-1989.- № 42.–P. 313.

## ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ

Рязанцева О.С.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [olgar@igc.irk.ru](mailto:olgar@igc.irk.ru)*

Иркутская область занимает огромную территорию и характеризуется неравномерным пространственным распределением антропогенных очагов воздействия на окружающую среду. Определяющее влияние на экологическое состояние объектов окружающей среды Приангарья оказывают отраслевые комплексы, сосредоточенные в наиболее освоенной части бассейна реки Ангары – Ангарской промышленной зоне. Анализ закономерностей распространения и накопления загрязнений, формировавшихся в течение длительного времени в условиях конкретной ландшафтно-геохимической системы, позволил оценить уровень техногенного загрязнения водных объектов бассейна р. Ангары, прежде всего, тяжелыми металлами (Коваль и др., 2006).

Известно, что снег один из наиболее информативных индикаторов при изучении степени и динамики техногенного загрязнения атмосферы, почв и водной среды. Снеговой покров является благоприятной средой для аккумуляции загрязняющих веществ, в т.ч. ртути и ее соединений, из приземного слоя атмосферы. Определение содержания ртути и других тяжелых металлов в снеговом покрове позволяет провести оценку уровня загрязнения объектов окружающей среды и проследить пути их поступления в поверхностные водные объекты, в грунтовые воды и почвы. Снегогеохимическая съемка проводилась в конце сезона устойчивого снежного покрова перед началом подтаивания и гранулирования снега (февраль-март). Исследования загрязнения снегового покрова, в том числе в зоне влияния комбината "Усольхимпром", проводились Институтом геохимии СО РАН по методике, реализуемой в течение ряда лет (Пампура, 1993).

Наряду с аналитическими операциями, важными элементами методики являлись способы отбора проб, их консервация и хранение. Отбор проб включал замер площади и глубины снегового покрова. Отбирали пробы массой 10-20 кг в полиэтиленовые мешки и хранили их при температуре от -5 до -15 °С. Для таяния снега пробу на ночь помещали в предварительно оттарированные полиэтиленовые сосуды. После оттаивания снега в первую очередь отбирали пробы для определения ртути. При анализе водных систем использовали полиэтиленовую посуду, объем пробы составлял 1 литр нефилтрованной снеговой воды.

В процессе хранения проб возможны либо их загрязнение, либо потери ртути из водной фазы, поэтому необходимо анализировать пробы в максимально короткие сроки и выполнять все операции в условиях "чистой" комнаты. Наибольшие потери ртути происходят в течение первых суток после отбора, поэтому важную задачу играют консервирующие агенты. Добавление окислительных реагентов препятствует восстановлению растворенных форм ртути и ее испарению из водной фазы. Наиболее эффективным способом для консервации водных проб является применение комбинированных консервирующих агентов на основе кислоты и окислителя (Лапердина, 2000). В качестве таких консервирующих агентов на каждый литр пробы мы добавляли 2 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и 1 мл раствора  $KMnO_4$  2 % . После консервирования пробы стояли 24 часа при комнатной температуре для приведения всех существующих форм ртути к одной валентности. Общие требования к отбору проб выполнялись по ГОСТ Р 51592-2000.

Определение концентраций ртути в пробах снеговой воды проводили на современном атомно-абсорбционном ртутном анализаторе "РА-915+" ("Люмекс", Санкт-Петербург) с зеемановской коррекцией неселективного поглощения и многоходовой кюветой. "РА-915+" является частью аналитического ртутного комплекса, обладающего уникальной возможностью выполнять быстрые селективные измерения концентраций ртути в различных природных объектах. Это определяет основное его преимущество высокой чувствительности и оперативности анализа. В состав аналитического ртутного комплекса входит приставка РП-91 для определения содержания ртути в водных растворах методом "холодного пара". Метод измерения массовой концентрации общей ртути в пробах воды основан на восстановлении катионов ртути до атомарного состояния раствором дихлорида олова и измерении оптической плотности в кювете анализатора ртути РА-915+ (метод "холодного пара"). Концентрация ртути в пробе определялась по величине интенсивного аналитического сигнала с учетом предварительно установленного градуировочного коэффициента.

Для приготовления градуировочных растворов использовали государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути с концентрацией  $1,0 \text{ г/дм}^3$ , методом последовательного разбавления.

Концентрации ртути в снеговой воде Иркутской области менялись в широких пределах. Часто это приводило к необходимости концентрирования водных проб с низким содержанием ртути (Тункинская долина, Катангский район, поселок Листвянка), либо анализом без концентрирования из раствора. Существовали и повышенные концентрации ртути, характерные для района деятельности комбината "Усольехимпром".

По отработанной методике было проанализировано более 80 проб снеговой воды. На основании полученных аналитических данных сделаны важные выводы о распределении ртути на обследуемой территории.

*Литература:*

Коваль П.В., Руш Е.А., Королева Г.П., Удодов Ю.Н., Андрулайтис Л.Д. Оценка воздействия источника ртутного загрязнения на компоненты природной среды Приангарья // Экологический вестник Северного Кавказа, 2006, Т.2, № 1, 41-59 с.

Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах / Новосибирск: Наука, 2000. – 222 с.

Пампура В.Д., Ломоносов И.С., Арсентьева А.Г., Гапон А.Е. Геохимические исследования и картографирование снегового покрова Прибайкалья. М., 1993. – 42. // Общая и региональная геология, геология морей и океанов, геологическое картирование: Обзор/АОЗТ "Геоинформмарк".

# ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ КРЕМНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ БОРА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Сокольникова Ю.В., Одинцова А.Г.

*Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [jsokol@igc.irk.ru](mailto:jsokol@igc.irk.ru)*

При анализе высокочистых веществ метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) занимает одно из ведущих мест, поскольку позволяет определять различные примеси на уровне содержания  $10^{-3}$ - $10^{-10}$  %. Определение бора в кристаллическом кремнии имеет некоторые особенности, связанные с образованием легколетучих форм аналита в процессе пробоподготовительной стадии. Потери бора могут происходить при разложении кремния фтористоводородной кислотой в открытой системе в результате интенсивной экзотермической реакции, а также при последующем выпаривании с HF растворов образцов с целью отгонки тетрафторида кремния. Во избежание потерь в результате разбрызгивания пробы при растворении желательно использовать замкнутые сосуды, а вместо порошковой пробы брать небольшие кусочки образца (Бок, 1984). В методиках анализа кремния, где одной из стадий является кислотное растворение образца с помощью HF, для исключения потерь следов бора рекомендуют к образцам перед введением реакционной смеси добавлять маннит, с помощью которого бор переходит в труднелетучее соединение (ГОСТ, 1984; Алимарин, 1965; Столярова, 1995). Однако введение в раствор дополнительных веществ может увеличивать сигнал контрольного опыта для других элементов при их совместном определении. Кроме того, как описано в некоторых работах (Бок, 1984; Xiao, 1997), бор теряется при выпаривании водных растворов досуха и при длительном нахождении сухих остатков нагретыми при температуре более  $80^{\circ}\text{C}$ . При выпаривании же кислотных растворов при меньшей температуре наблюдались незначительные потери аналита (Feldman, 1961).

Нами при анализе различных образцов кремния методом ИСП-МС было отмечено, что результаты определения содержания бора, получаемые с применением автоклавного разложения в присутствии и отсутствии маннита, имеют близкие значения. Поэтому для образцов с известной концентрацией бора выполнили сравнение результатов, полученных при разложении кремния, как в закрытых, так и открытых сосудах с добавлением и без

добавления маннита с последующим выпариванием растворов при различных температурах.

#### ***Экспериментальная часть:***

Объектами исследования служили стандартные образцы ЗАО "Кремний" (СОП-1, СОП-3, СОП-4, СОП-10, СОП-11, СОП-12), рутинные пробы кристаллического кремния, а также растворы с известным содержанием бора.

В работе использовали фтористоводородную и азотную кислоты особой чистоты (*supra* и *ultra pure*, Merck, Германия), а также деионизованную воду, очищенную с помощью системы Milli-Q (Millipore, Франция).

В качестве модельных растворов анализировали ГСО водного раствора бора № 7337-96 (Россия) и сертифицированный раствор CLMS-4 (Claritas PPT, США).

Для автоклавного разложения образцов применяли комплекс с термическим нагревом МКП-03 (АНКОН-АТ-2, Россия), снабженный 18 автоклавами с тефлоновыми реакционными камерами. Концентрирование примесей и разложение в "открытых" условиях проводили в тефлоновых бюксах.

В автоклавах образцы кремния разлагали фтористоводородной кислотой в течение 1-2 часов при 160°C, выпаривание растворов проводили в тефлоновых бюксах на плите при температуре 60-80°C (скорость выпаривания растворов менее 0,2 мл/мин). В открытых системах пробы разлагали с помощью HF при 60-80°C и при 120-200°C до полного растворения. Перед анализом растворы проб разбавляли.

Определение бора выполняли с помощью масс-спектрометра высокого разрешения с двойной фокусировкой Element 2 (Finnigan MAT) по изотопам <sup>10</sup>B (в среднем разрешении) и <sup>11</sup>B (в низком и среднем разрешении). Расчет концентраций проводили по градуировочным зависимостям, полученным с помощью водных растворов сравнения Certipur (Merck, Германия), CLMS-4 (Claritas PPT, США) и Ultrascientific (США) с концентрациями аналита от 0,05 до 10 мкг/л.

Кислотность анализируемых растворов соответствовала 2 % об. по азотной кислоте. В качестве внутреннего стандарта использовали <sup>103</sup>Rh, концентрация которого во всех растворах была одинаковой и составляла 2 мкг/л.

#### ***Результаты:***

В качестве примера в таблицах 1 и 2 приведены полученные нами результаты анализа стандартных образцов СОП-3, СОП-10 и СОП-12, разложенных с маннитом и без него как в автоклавах, так и в открытых сосудах, с последующим выпариванием растворов при различных температурах.

Таблица 1. Результаты определения бора ( $10^{-4}$  %) в стандартных образцах кремния, полученные при пробоподготовке в автоклавах и открытых сосудах с добавлением и без добавления маннита и с последующим выпариванием растворов при температуре  $70 \pm 10$  °С

Образец	Аттест. значение	автоклавное		открытое		n
		с маннитом	без маннита	с маннитом	без маннита	
СОП-12	$15 \pm 1$		$14 \pm 1$	$11 \pm 1$	$9 \pm 1$	7
СОП-10	$13 \pm 1$	$12 \pm 1$	$11 \pm 2$	$12 \pm 2$	$12 \pm 2$	3
СОП-3	$47 \pm 2$	$50 \pm 6$	$44 \pm 4$	$48 \pm 6$	$46 \pm 5$	6

Отличие полученных результатов от аттестованных значений в СОП-10 и СОП-3 для всех рассматриваемых условий было незначимым (критерий Стьюдента), для СОП-12 наблюдались значительные потери анализа при подготовке в открытых сосудах.

На примере образца СОП-10 более подробно рассмотрели, каким образом повышение температуры (с 60 до 120°С), при которой проводили выпаривание растворов после разложения образца, сказывается на результатах определения бора (табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения бора ( $10^{-4}$  %) в СОП-10, полученные при пробоподготовке образца в автоклавах и открытых сосудах с добавлением и без добавления маннита и с последующим выпариванием растворов при температуре 60 и 120 °С (n=3)

аттестованное содержание $13 \pm 1$			
<i>открытое</i>		<i>автоклав</i>	
t°С	x ± Δx	t°С	x ± Δx
60	$12 \pm 2$	60	$11 \pm 2$
120*	$12 \pm 2$	60*	$12 \pm 1$
120	$10 \pm 7$		

Примечание: \* – к образцу добавлен маннит

Как видно, результаты для всех вариантов подготовки близки к аттестованным значениям, за исключением полученных без добавления маннита и при выпаривании растворов в открытых системах при 120°С, где эти потери значимы.

Кроме того, нами был выполнен анализ модельных растворов с содержанием бора 1 и 5 мкг/л. Растворы выпаривали в открытых сосудах при температуре 70 и 200°С. Интенсивность масс-спектров для растворов, приготовленных при 200°С, была в 1,5-2 раза ниже, чем для растворов, приготовленных при 70°С.

На основании выполненных экспериментов можно заключить, что если проводить разложение кремния в закрытых сосудах с последующим выпариванием полученных растворов при температуре менее 80°С, погрешность определения бора не превышает допустимых значений и введение маннита можно исключить. В то же время, когда процесс разложения и выпаривания ведется в открытых системах при более высокой

температуре, и особенно, если сухие остатки проб подвергаются дальнейшему продолжительному нагреванию, добавление маннита с целью уменьшения потерь аналита является необходимым.

*Литература:*

Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. // Пер. с англ.- М.: Химия.-1984.-427 с.

ГОСТ 26239.0-84-ГОСТ 26239.3-84 Кремний полупроводниковый, исходные продукты для его получения и кварц.

Методы анализа веществ высокой чистоты /Под ред. И.П. Алимарина.-М.: Наука.-1965.-528 с.

Столярова И.В., Орлова В.А. Пробоподготовка трихлорсилана и тетрахлорида кремния для определения микроэлементов бора, фосфора и мышьяка // Журн. аналит. химии.-1995.-Т.50.- С.142-146.

Feldman C. Evaporation of boron from acid solution and residues //Anal. Chem.-1961.-V.33.-P. 1917-1920.

Xiao Y.K., Vocke R.D., Swihart G.H. and other. Boron volatilization and its isotope fractionation during evaporation of boron solution //Anal. Chem.-1997.-V.69.- P.5203-5207.

## ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ АНАЛИЗ МОНАЦИТОВ НА МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ САМЕСА SX 100 КАК ОСНОВА ИХ ХИМИЧЕСКОГО U-Th-Pb ДАТИРОВАНИЯ

Хиллер В.В., Вотяков С.Л., Ерохин Ю.В.

*Институт геологии и геохимии УрО РАН,  
пер. Почтовый, Екатеринбург, 620000, [hilvervit@mail.ru](mailto:hilvervit@mail.ru),  
[votyakov@igg.uran.ru](mailto:votyakov@igg.uran.ru)*

В последние годы в связи с развитием техники микрозондового анализа и созданием программ численного обсчета аналитических данных получил новый импульс в своем развитии метод химического датирования U-Th-Pb содержащих минералов – монацита, уранинита, ксенотима, и др., известный как метод CHIME (Chemical Th-U-total Pb isochron method). Возрастающая популярность метода обусловлена его простотой, доступностью, низкой стоимостью единичного анализа, несоизмеримой со стоимостью прецизионного изотопного датирования. Теоретические основы методики CHIME обоснованы в работах (Montel et al., 1996; Jercinovic et al., 2005; Suzuki, Kato, 2008); при этом в публикациях отмечалась удовлетворительная сходимость результатов химического датирования с изотопными данными. Авторами цитированных работ метод CHIME не противопоставляется методам изотопной геохронологии, а рассматривается как дополняющий или первичный, предварительный способ оценки возраста. Из числа U-Th-Pb содержащих минералов наиболее часто для химического изохронного датирования используется монацит, безводный фосфат редкоземельных элементов  $[REE]PO_4$ , где REE – Ce, La, Nd, Sm и др.. В качестве акцессорного минерала он встречается практически во всех кислых и щелочных магматических породах. Монацит характеризуется высокой изоморфной емкостью, как в позиции лантаноидов, так и в позиции фосфора: для него типичны разнообразные примеси – REE, Th, U, Y, Zr, Ca, Si, S и др. Ранее нами установлено, что данные по химическому датированию монацита имеют достоверный характер только при полном элементном анализе минерала. Однако эта аналитическая процедура в микрозондовой методике является сложной, поскольку необходимо определять содержание 20-25 элементов, проводить учет эффектов селективного поглощения и возбуждения рентгеновского излучения, межэлементного влияния, анализировать сложные зависимости интенсивностей линий от содержания элементов. Из-за большого числа анализируемых элементов время проведения анализа увеличивается,

что приводит к интенсивному выгоранию минерала под электронным пучком. Задача разработки методики химического анализа монацитов актуальна и сегодня.

**Цель работы** – разработка прописи аналитической методики количественного химического анализа монацитов на электронно-зондовом микроанализаторе SX 100, как основы для корректного химического изохронного датирования минерала.

**Объекты исследования.** Методика отработывалась на образцах монацитов из апогранитных метасоматитов Шабровского месторождения тальк-магнезитового камня, в которых этот минерал распространен достаточно широко; изучены пробы из карбонатной породы (обр. Ш-1006, ан. 1-3) и слюдита (обр. Ш-51/1, ан. 4-7).

Методика анализа. Анализ выполнялся на электронно-зондовом микроанализаторе SX 100 фирмы Cameca; ускоряющее напряжение 15 кВ; ток поглощённых электронов на цилиндре Фарадея – 200 нА; диаметр пучка электронов, сфокусированных на образце, 2 мкм. Для корректного химического датирования монацитов необходимо определять в них содержание урана, тория, свинца, а также редкоземельных элементов (для учёта многочисленных наложений линий и матричных коррекций) и иттрия (для учёта перекрытия линий Pb M $\alpha$  и Y L $\gamma$ <sub>2,3</sub>). В качестве эталонов использовался металлический торий, уранинит, пироп, ксенотим, монацит-(Ce), монацит-(La), Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, монацит-(Nd), монацит-(Sm), Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, EuPO<sub>4</sub>, PrPO<sub>4</sub>, TbPO<sub>4</sub>, DyPO<sub>4</sub>, ErPO<sub>4</sub>, GdPO<sub>4</sub>, TmPO<sub>4</sub>, YbPO<sub>4</sub>, HoPO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>. M $\beta$  линия использована для U (LPET кристалл) и M $\alpha$  линии для Pb и Th (LPET и PET кристаллы соответственно). Для Y выбрана La линии на PET, а La линии Ce, La, Nd, Eu, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, и L $\beta$  линии Pr, Sm, Gd, Ho измерялись на LIF. Для Ca, P, S и Fe, K $\alpha$  линии были измерены на PET, PET, PET и LIF соответственно. Время набора импульсов на пиках аналитических линий в два раза больше, чем время набора импульсов фона с двух сторон от пика и составляли 300 с для U и Th, 200 с для Y, 100 с для Pb, 10 с для La и 20 с для остальных элементов – Ce, Nd, Pr, Ca, P, Eu, Sm, Tb, Fe, Dy, Er, Gd, Tm, Yb, Ho, S. Рассчитанные пределы обнаружения составляют (в ppm): 235 для U, 508 для Th, 118 для Y, 162 для Pb, 1340 для La, 863 для Ce, 808 для Nd, 106 для Ca, 118 для P 130 для S. Общий вид рентгеновских спектров стандартных образцов синтетических фосфатов GdPO<sub>4</sub>, TbPO<sub>4</sub> и ErPO<sub>4</sub>, измеренных на кристалл-анализаторе LiF представлен на рис. 1. Видны многочисленные наложения аналитических линий, что при формальном подходе к обработке данных приводит к существенному (по сравнению с нулевым значением) завышению содержания Eu до 9,55 мас.%, Gd до 17,01 мас. % и Tm до 6,72 мас.% в эталонных образцах PrPO<sub>4</sub>, TbPO<sub>4</sub> и SmPO<sub>4</sub>, соответственно. Остается актуальной задача

внесение поправки в расчет содержания лантаноидов – проведение оценки положения фона и учета межэлементных влияний.

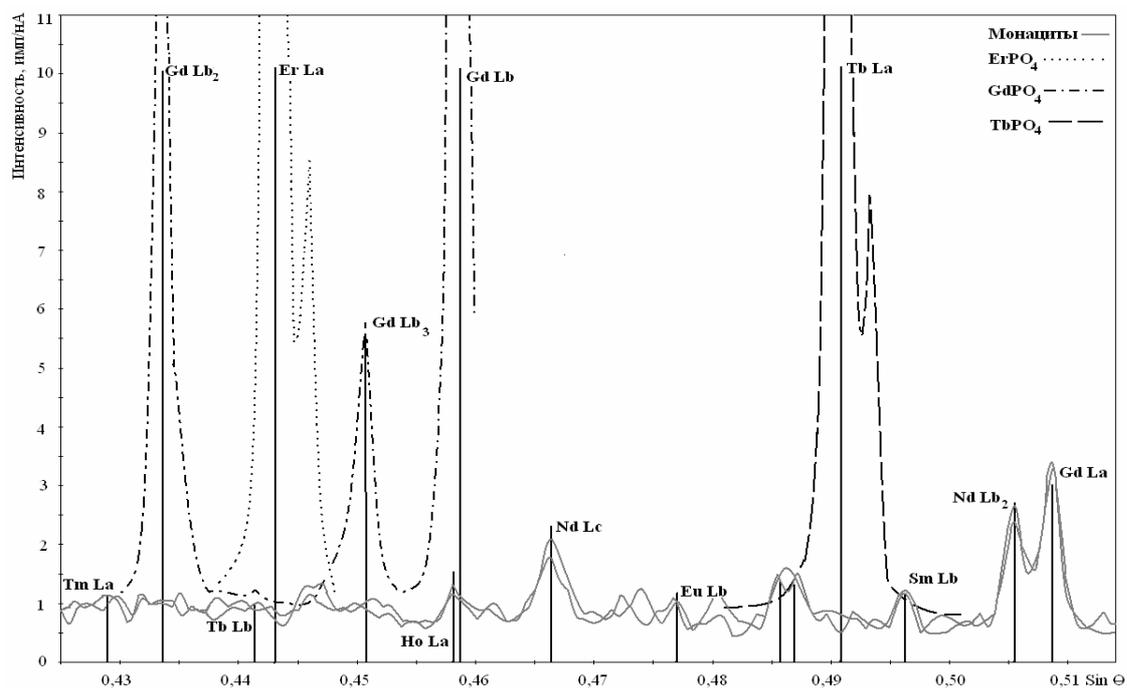


Рис.1. Участок рентгеновских спектров стандартных образцов синтетических фосфатов  $GdPO_4$ ,  $TbPO_4$  и  $ErPO_4$ , измеренных на кристалл-анализаторе LIF.

В работе проведен учет того, что однотипные кристалл-анализаторы в каждом спектрометре обладают достаточно индивидуальными характеристиками, реализованными при их монтаже при выполнении аналитических исследований и отработке методики анализа минералов. Показано, что чисто формально использовать условия измерений максимумов линий, предлагаемые фирмой-изготовителем, некорректно; проведена запись спектров для каждого из определяемых элементов на разных спектрометрах, тщательный анализ положения аналитических линий и фона, выбор оптимального кристалл-анализатора (и соответствующего спектрометра), исходя из его индивидуальных характеристик – смещения определяемой линии от табличного значения, ее интенсивности, зарегистрированной детектором на данном кристалл-анализаторе и др..

Результаты микронзондового анализа химического состава монацитов из карбонатной породы и из слюдита Шабровского месторождения (мас. %):  $P_2O_5$  от 28,32 до 30,25;  $SO_3$  от 0,06 до 0,73;  $CaO$  от 0,59 до 1,20;  $FeO$  около 0,04;  $Y_2O_3$  от 0,56 до 1,15;  $La_2O_3$  от 14,12 до 15,57;  $Ce_2O_3$  от 27,53 до 30,69;  $Pr_2O_3$  от 3,21 до 3,53;  $Nd_2O_3$  от 12,82 до 14,85;  $Sm_2O_3$  от 0,75 до 0,92;  $Eu_2O_3$  от 1,00 до 1,20;  $Gd_2O_3$  от 0,91 до 1,60;  $Tb_2O_3$  около 0,05;  $Dy_2O_3$  около 0,18;  $Ho_2O_3$  от 0,02 до 0,12;  $Er_2O_3$  от 0,01 до 0,11;  $Tm_2O_3$  от 0,15 до 0,27;

$\text{Yb}_2\text{O}_3$  около 0,02;  $\text{PbO}$  от 0,02 до 0,08;  $\text{UO}_2$  от 0,05 до 0,14. Установлено, что составы шабровских монацитов из разных пород сходны, но при этом отмечаются значимые вариации содержания тория: в монаците из карбонатных пород содержание  $\text{ThO}_2$  не превышает 1,6 мас.%, а в фосфате из слюдитов оно существенно выше (3,4-8,2 мас. %), что типично для монацитов гранитоидов и карбонатитов. Видно, что содержание церия резко преобладает над другими лантаноидами ( $\text{Ce}_2\text{O}_3=27-31$  мас. %): образцы можно отнести к цериевой разновидности.

Разработанная методика анализа монацитов позволяет снизить погрешность в определении их химического состава, а также создает основу для проведения работ по корректному химическому U-Th-Pb датированию минерала.

*Работа выполнена в рамках программы РАН №14 "Научные основы рационального природопользования" и при финансовой поддержке РФФИ проект № 09-05-00513а.*

#### *Литература:*

Jercinovic M.J., Williams M.L. Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: background acquisition, interferences, and beam irradiation effects // Am. Min.-V.90.-2005.-P.526-546.

Montel J-M, Foret S., Veschambre M., Nicollet Ch., Provost A. Electron microprobe dating of monazite // Chem. Geol.-V.131.-1996.-P.37-53.

Suzuki K., Kato T. CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data // Gondwana Research.-V.14.-2008.-P.569-586.

# РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ

Чубаров В.М.

*Научный руководитель-д.т.н. Финкельштейн А.Л.  
Институт геохимии СО РАН,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, [master-17@rambler.ru](mailto:master-17@rambler.ru)*

Определение содержания железа в состояниях  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в горных породах представляет интерес для геохимии, петрологии и минералогии, а также позволяет судить о качестве железных руд. Содержания двухвалентного железа находят с помощью метода мокрой химии (Пономарев, 1961). В 70-х годах было показано, что отношение  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  в минералах может быть найдено по отношению интенсивностей  $L\beta$  и  $La$  линий рентгеновского спектра на электронном микроанализаторе (Albee, 1970). Погрешность определения ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{общ}}$ ) в амфиболах составила 6-20 % (Легкова, 1982). В работе (Филиппов, 2001) рекомендовано проводить определение степени окисления железа и некоторых элементов с помощью метода рентгеновской флуоресценции по линиям К-серии. Преимуществом рентгенофлуоресцентного метода анализа является отсутствие сравнительно трудоемкого процесса пробоподготовки, присущего мокрой химии.

В данной работе исследована возможность оценки содержания  $\text{FeO}$  по К и L сериям рентгеновского флуоресцентного спектра в горных породах и железных рудах. Было проведено сравнение погрешностей определения  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$  по отношениям интенсивностей линий  $K\beta_{2,5}/K\beta_{1,3}$  и  $L\beta/La$ . Оценка погрешности определения  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$  на образцах мономинеральных порошковых фракциях (гранат, пироксен, ильменит, амфибол, магнетит) показала предпочтительность выбора в качестве аналитического сигнала отношения пиковых интенсивностей линий  $K\beta_{2,5}/K\beta_{1,3}$  (при использовании отношения  $L\beta/La$  коэффициент корреляции составил менее 50 %, при использовании  $K\beta_{2,5}/K\beta_{1,3}$  – более 80 %).

Была проведена оценка погрешности определения  $\text{FeO}$  на массиве из 46 стандартных образцов изверженных горных пород. В таблице приведены погрешности определения  $\text{FeO}$  для различных диапазонов отношения  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ .

Лучшая точность определения  $\text{FeO}$  ( $s_r = 5,5\%$ ) наблюдается в диапазоне отношения ( $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}} > 0,45$  для высоких содержаний  $\text{FeO}$ ). Однако стандартное отклонение  $s_r$  превышает допустимое относительное стандартное отклонение ( $\sigma_{Dr} = 4,3\%$ ),

регламентируемое отраслевым стандартом ОСТ 41-08-212-04 для минерального сырья в диапазоне содержания FeO 5-10 %. Запас точности  $0,5 < (Z=\sigma_{Dr}/s_r) < 1$ , что соответствует четвертой категории точности количественного анализа.

Таблица 1. Погрешности определения содержания FeO по отношению ( $IK_{\beta 2,5}/IK_{\beta 1,3}$ ) в образцах изверженных горных пород.

Диапазон отношения FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>общ</sup>	Диапазон содержания FeO, %	Число образцов	s <sub>r</sub> , %
>0,45	0,5–5,0	16	16,2
	5,0–20,0	19	5,5
<0,45	0,20–5,0	11	12,6

На рис. 1 приведена зависимость отношения FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>общ</sup> от отношения  $IK_{\beta 2,5}/IK_{\beta 1,3}$  для базальтов, андезитов, габбро, гранитных и ультраосновных пород.

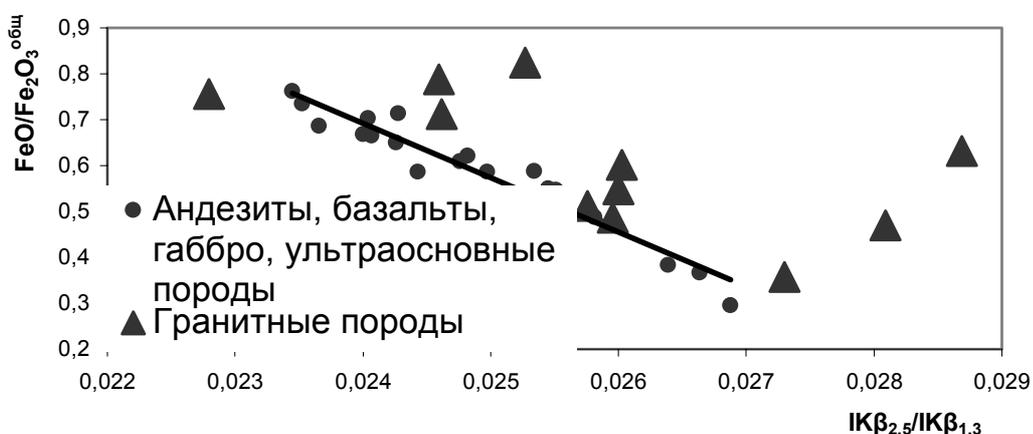


Рис. 1. Зависимость отношения FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>общ</sup> от отношения  $IK_{\beta 2,5}/IK_{\beta 1,3}$  для образцов андезитов, базальтов, габбро, ультраосновных и гранитных пород

Таблица 2. Стандартное отклонение уравнения регрессии для различных групп стандартных образцов изверженных горных пород.

Тип породы	s <sub>0</sub> , %	Число образцов	Диапазон содержания FeO, %	s <sub>r</sub> , %
Ультраосновные породы	0,04	6	2,24 – 9,72	8,3
Габбро	0,02	6	5,43 – 14,98	3,7
Андезиты и базальты	0,02	8	3,01 – 10,09	3,9
Андезиты, базальты, габбро, ультраосновные	0,03	20	2,24 – 14,98	4,8
Граниты	0,12	11	1,08 – 2,87	23,5

Видно, что разброс точек, соответствующих образцам базальтов, андезитов, габбро и ультраосновных пород относительно линии тренда, построенной для этих пород, значительно меньше, чем для точек, соответствующих образцам пород гранитного

состава. Из рис. 1 видно, что группу исследуемых образцов целесообразно разделить по типу горной породы. В табл. 2 для различных типов пород приведены  $s_0$ ,  $s_r$  и соответствующие диапазоны содержания FeO.

Разделение образцов по типам горных пород обеспечивает некоторое уменьшение  $s_r$  для андезитов, базальтов, габбро и ультраосновных пород по сравнению с  $s_r$  для общей градуировочной зависимости, которые приведены в таблице 1. Для образцов пород гранитного состава наблюдается увеличение  $s_r$ , обусловленное уменьшением количества образцов и их систематическим отклонением от общей калибровки. Объединение групп образцов андезитов, базальтов, габбро и ультраосновных пород несколько увеличивает  $s_r$  для андезитов, базальтов и габбро, однако общее  $s_r$  обеспечивает запас точности  $Z$ , соответствующий четвертой категории точности количественного анализа.

Были также исследованы стандартные образцы и образцы мономинеральных фракций осадочных и метаморфических горных пород, для которых величина относительного стандартно отклонения составила величину большую, чем для изверженных.

Кроме того, были исследованы образцы, представлявшие 19 проб железной руды из месторождений Ангарской рудной провинции. Качественный минеральный состав образцов исследовали методом рентгеновской порошковой дифрактометрии. Состав образцов представлен различными типами минералов, содержащих железо, основными среди которых являются магнетит и гематит. Также в некоторых образцах присутствуют небольшие количества сидерита, каолинита, хлорита и пирита. Стандартное отклонение определения отношения  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$  составило 0,018. Относительное стандартное отклонение определения содержания FeO составило 10,3 % для диапазона содержания FeO 3-25 %.

Приведенные данные показывают, что рентгенофлуоресцентное определение содержания FeO по K-серии рентгеновского спектра в образцах горных пород обеспечивает  $S_r$  в диапазоне 3-16% для диапазона содержания FeO 0,4-15,0 %. Относительно стандартное отклонение химического метода определения FeO в горных породах составляет 0,7-7,0 % (Yokoyma, 2002). Допустимое относительное стандартное отклонение, регламентируемое в отраслевом стандарте, в рассмотренном диапазоне содержания FeO варьирует в диапазоне 2,8-14,0 %. Таким образом, рентгенофлуоресцентное определение содержания FeO в образцах горных пород с отношением  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}} > 0,25$  может быть выполнено с точностью, сопоставимой или несколько худшей по сравнению с точностью химического анализа.

Рентгенофлуоресцентное определение содержания FeO в железных рудах по K-серии уступает по точности методу химического анализа. Однако метод РФА обладает преимуществом в экспрессности и низкими затратами на пробоподготовку, а также позволяет кроме железа определять и все другие породообразующие элементы и может быть использован для рутинных анализов при геохимических исследованиях, а также для оценки качества железных руд.

*Литература:*

Легкова Г.В., Войткевич В.Г. Шаркин О.П. Электронно-зондовое определение содержания Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в амфиболах // Минерал. Журнал.-1982.-Т.4.- №4.-С.90-93.

Пономарев А. Н. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд-во АН СССР.1961.414 с.

Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Лямина О.И. Одновременное определение содержания и формы нахождения элемента в твердом теле рентгенофлуоресцентным методом // Журн. аналит. химии.-2001.-Т.56.- №8.-С.817-824.

Albee A.L., Chodos A.A. Semiquantitative electron microprobe determination of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> in oxides and silicates and its application to petrologic problems // Amer. Miner.-1970.-V.-55.-N3/4.-P.103-107.

Yokoyama T., Nakamura E. Precise determination of ferrous iron in silicate rocks // Geochimica et Cosmochimica Acta.-2002.-V.66.-N.6.-P.1085-1093.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>3</b>
<b>ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ, МЕТАМОРФИЧЕСКИХ И ОСАДОЧНЫХ ПОРОД</b> .....	<b>4</b>
Некоторые геохимические особенности элементов платиновой группы в углеродистых сланцах оскольской серии КМА .....	4
Абрамов В. В.	
Особенности состава мегакристов оливина из кимберлитовой трубки Удачная-восточная и кристаллические включения в них .....	7
Алымова Н. В., Яковлев Д. А.	
Геохимия гранитов Приморского комплекса (граниты массива г. Трехглавый).....	13
Базарова Е.П.	
Новые данные по геохимии ультрамафитов Ильменогорской сдвиговой зоны (Южный Урал).....	17
Банева Н.Н.	
Геохимия и происхождение метабазитов из архейских серых гнейсов Байдарикского блока (Центральная Монголия).....	21
Беляев В.А.	
Геохимические аспекты формирования корунда магматической генетической группы (Западный Сихотэ-Алинь) .....	26
Буравлева С.Ю., Карась О.А., Шабанова Ю.А., Одариченко Э.Г.	
Геохимическая характеристика траппов верховьев р. Оленек и бассейна р. Алакит.....	30
Васильева А.Е., Копылова А.Г.	
Петрографическая и геохимическая характеристики метаосадочных пород Палеопротерозойского возраста Сарминской серии Прибайкалья.....	34
Габрикова Е.Н.	
Изотопный состав кислорода жильного кварца и вмещающих пород месторождения Сухой лог .....	38
Иконникова Т.А.	
Петрологические и геохимические особенности гранита Дальнегорского боросиликатного месторождения.....	41
Карась О.А., Шабанова Ю.А., Буравлева С.Ю.	
Петрогенезис Палеопротерозойских базитов Северо-Байкальского вулканоплутонического пояса.....	45
Колотыгина М.Н.	
Геохимия и источники плагиигранитоидов Рудного Алтая .....	49
Куйбида М.Л., Крук Н.Н.	
Геохимические особенности кварцит-карбонатного меланжа Ольхонского региона .....	53
Матюнина П.П.	
Минерально-геохимические особенности калиевых ультраосновных магматитов Присяянья в связи с их формационной принадлежностью .....	57
Минаева Ю.А.	
Проблемы изучения Ангаро-Витимского батолита.....	61
Носков Д.А.	

<b>Минералого-геохимические особенности альбитизированных гранитов Западного Забайкалья .....</b>	<b>68</b>
Рампилов М.О.	
<b>Изотопно-геохимические особенности средне-верхнеюрских магматических образований Александрово-Заводской впадины .....</b>	<b>72</b>
Сасим С.А.	
<b>Геохимия, SR-изотопная систематика и геодинамическое положение метаосадочных пород Кулидинской, Ононской и Чиндантской свит Восточного Забайкалья .....</b>	<b>77</b>
Семенова Ю.В.	
<b>Анализ геологических объектов с низким содержанием химических элементов .....</b>	<b>81</b>
Сокольников Ю.В.	
<b>Геохимические и генетические особенности редкометальных массивов Сев. Прибайкалья .....</b>	<b>85</b>
Сотникова И.А.	
<b>Источники вещества постаккреционных магматических комплексов Восточного Забайкалья и связанных с ними полиметаллических руд по Pb изотопным данным .....</b>	<b>89</b>
Татарников С.А., Сасим С.А.	
<b>Изменение состава азотистых соединений в процессе термического созревания современного осадка</b>	<b>92</b>
Чешкова Т.В., Бурдельная Н.С.	
<b>Редкоземельные щелочные сиениты Шибановского полихронного массива, Приморский край, Россия .....</b>	<b>96</b>
Шабанова Ю.А., Карась О.А., Федосеев Д.Г.	
<b>Геохимия и изотопия бора в аксинитах района Ревдинского гипербазитового и Новоалексеевского гранитоидного массивов .....</b>	<b>100</b>
Шагалов Е.С.	
<b>Люминесценция и геохимия карбонатов Сарановского хромитового месторождения.....</b>	<b>104</b>
Шагалов Е.С., Киселева Д.В.	
<b>Структурно-групповой и индивидуальный состав низкомолекулярных азотистых соединений органического вещества пород Баженовской свиты Западной Сибири .....</b>	<b>108</b>
Яновская С.С., Сагаченко Т.А.	
<b>ГЕОХИМИЯ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ....</b>	<b>112</b>
<b>К вопросу типизации месторождений хромитов (на примере Южного Урала) .....</b>	<b>112</b>
Бажин Е.А, Савельев Д.Е., Сначев В.И.	
<b>Особенности формирования медного оруденения месторождения Удокан .....</b>	<b>118</b>
Будяк А.Е.	
<b>Устойчивость минералов и подвижность элементов на этапе постмагматического преобразования карбонатитов.....</b>	<b>124</b>
Бурцева М.В., Дорошкевич А.Г.	
<b>Численное моделирование динамики метасоматоза в контактах долеритов с карбонатно-соленосными отложениями чехла Сибирской платформы.....</b>	<b>128</b>
Быкова В.Г.	
<b>Корреляционная зависимость содержания примесей ртути и меди в россыпном золоте бассейна среднего течения р. Анабар от пробности.....</b>	<b>132</b>
Герасимов Б. Б.	

<b>Основные элементы-примеси в россыпном золоте бассейна Средней Лены .....</b>	<b>136</b>
Глушкова Е. Г., Никифорова З. С.	
<b>Особенности минерализации на золото-сульфидных месторождениях в черносланцевых толщах Восточного Казахстана.....</b>	<b>141</b>
Колесникова М.К.	
<b>Влияние давления и температуры на формы нахождения железа, марганца, цинка и свинца в гидротермальных растворах.....</b>	<b>145</b>
Савченко А.В.	
<b>Особенности строения месторождения высокочистых кварцитов г. Бурал-Сарьдаг.....</b>	<b>148</b>
Фёдоров А.М, Будяк А.Е.	
<b>Особенности геолого-геохимических моделей объектов Нойбинской площади (Енисейский кряж) ...</b>	<b>152</b>
Хмель Е.В.	
<b>ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ .....</b>	<b>156</b>
<b>Первые данные по геохимии минеральной природной столовой воды «Яснополянский родник» .....</b>	<b>156</b>
Бочаров С.В.	
<b>Особенности поступления и транспорта ртути со сточными водами Усольской промзоны в Братское водохранилище .....</b>	<b>160</b>
Бутаков Е.В., Алиева В.И.	
<b>Биогеохимические процессы круговорота азота в экосистеме озера Байкал.....</b>	<b>164</b>
Верхозина Е.В.	
<b>Формы нахождения тяжелых металлов и макроэлементов в почвах г. Свирска (Южное Прибайкалье) .....</b>	<b>168</b>
Гордеева О.Н.	
<b>Распределение ртути в донных осадках окраинных морей Арктики и Дальнего Востока.....</b>	<b>172</b>
Иванов М.В.	
<b>Особенности микроэлементного состава современных и ископаемых костных и зубных тканей млекопитающих.....</b>	<b>175</b>
Киселева Д.В., Вотяков С.Л., Смирнов Н.Г., Садыкова Н.О.	
<b>Оценка возможного поступления тяжелых металлов в окружающую среду при обогащении оловянных руд методом физико-химического моделирования на примере Солнечного и Фестивального месторождений (г. Комсомольск-на-Амуре, РФ).....</b>	<b>179</b>
Костина А.М. <sup>1</sup> , Савченко А.В.	
<b>Особенности элементного состава черноземов Ширинской степи .....</b>	<b>182</b>
Родикова А.В.	
<b>Восстановленная сера в донных отложениях малых озер Архангельской области .....</b>	<b>186</b>
Титова К.В.	
<b>Геохимические аспекты образования подвижных форм меди в криогенной зоне окисления .....</b>	<b>190</b>
Эпова Е.С.	
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ И ФИЗИКА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>195</b>
<b>К вопросу об окислительном выщелачивании меди с участием соединений азота в криогенной зоне гипергенеза (на примере Удокана).....</b>	<b>195</b>
Абрамова В.А.	

<b>Получение сульфидных ультрадисперсных поверхностных фаз из тонких металлических пленок на природных минеральных матрицах .....</b>	<b>199</b>
Герасимов И.Н.	
<b>Неавтономные нанофазы на поверхности минеральных кристаллов .....</b>	<b>204</b>
Липко С.В.	
<b>Согласование результатов химического анализа содержания глинозема в криолит-глиноземном расплаве методом физико-химического моделирования.....</b>	<b>207</b>
Мухетдинова А.В.	
<b>Генетические аспекты образования Пикроильменита в кимберлитах (экспериментальные данные)</b>	<b>210</b>
Николенко Е.И., Жимулев Е.И. ....	
<b>Теоретическое исследование медьсодержащих центров в ЦГК.....</b>	<b>214</b>
Паклин А.С., Мысовский А.С.	
<b>Роль третьего компонента в кристаллизационной очистке металлургического кремния.....</b>	<b>217</b>
Пресняков Р.В.	
<b>Проблемы выращивания кристаллов мультикремния из сырья металлургического сорта.....</b>	<b>220</b>
Сарычев П.П.	
<b>Исследование симметрии кристаллов SrF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, активированных Zn, методом ЭПР .....</b>	<b>223</b>
Семёнова М.А.	
<b>Фазовые переходы диоксида кремния месторождения Бурал-Сарьдаг .....</b>	<b>224</b>
Середкин Е.А.	
<b>Исследование взаимодействия дефектов структуры и примесей в мульткремнии .....</b>	<b>227</b>
Тарасова С.М.	
<b>Применимость сцинтиллятора BaF<sub>2</sub>:Pr<sup>3+</sup> для гамма-каротажа .....</b>	<b>228</b>
Шендрик Р. Ю.	
<b>Природа устойчивости несоизмерной трехмерной структурной модуляции Прибайкальского лазурита.....</b>	<b>232</b>
Шинкарева С.Н.	
<b>АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГЕОХИМИИ .....</b>	<b>236</b>
<b>К методике микроэлементного анализа минералов в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией .....</b>	<b>236</b>
Адамович Н.Н., Главатских С.П., Вотяков С.Л.	
<b>Определение ЭПГ на Атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst-800 с электротермической атомизацией.....</b>	<b>240</b>
Воронова И.Ю.	
<b>Определение йода в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии .....</b>	<b>244</b>
Загорулько Н.А.	
<b>Использование ИСП-МС анализа для получения дополнительных данных по неаттестованным элементам в геологических стандартных образцах ИГХ СО РАН .....</b>	<b>247</b>
Мысовская И.Н.	
<b>Особенности пробоподготовки и определения ртути в снежном покрове.....</b>	<b>251</b>
Рязанцева О.С.	

Электронно-зондовый анализ монацитов на микроанализаторе CAMECA SX 100 как основа их химического U-Th-Pb датирования .....258  
Хиллер В.В., Вотяков С.Л., Ерохин Ю.В.

Рентгенофлуоресцентное определение отношения  $FeO/Fe_2O_3^{общ}$  в горных породах и железных рудах...262  
Чубаров В.М.

Научное издание

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

**Материалы конференции молодых ученых  
(Иркутск, 5-10 октября 2009 г.)**

Технический редактор *А.И. Шеховцов*

Подписано в печать 28.09.2009 г. Формат 60x90/8  
Гарнитура Times New Roman. Бумага Ballet. Печать офсетная.  
Уч.-изд.л. 17,6. Усл. печ. л. 31,2. Тираж 130 экз. Заказ 458.

Издательство Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН  
664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 1