

# **ВОПРОСЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ**

Научный журнал

№ 4 (18)

2018

### Редакционная коллегия

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

### Редакционный совет

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

Ответственный за выпуск Е. М. Лыткина

Дизайн обложки: В. В. Гасельник

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

## Уважаемые читатели!

Напоминаем вам, что журнал публикует статьи по следующим направлениям.

Отрасли науки:

01.00.00 – «Физико-математические науки»,

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

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

25.00.00 – «Науки о земле».

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

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

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

E-mail: [v.estestvozn@gmail.com](mailto:v.estestvozn@gmail.com)

Журнал издается с 2013 г.

Периодичность – 4 раза в год.

**Учредитель:** Иркутский государственный университет путей сообщения

## СОДЕРЖАНИЕ

ДЛЯ АВТОРОВ ..... 6

### НАУКИ О ЗЕМЛЕ

|                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Ю. Б. Частоедова, И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова, Л. П. Шаулина</i> Влияние способов обработки спектра на точность результатов определения бора в геологических объектах с использованием дугового атомно-эмиссионного анализа..... | 9   |
| <i>Дмитриенко А.А., Иванов В.П.</i> Определение ассоциаций химических элементов в угленосных отложениях кузбасса на основе спектральных генетических показателей...13                                                                   |     |
| <i>Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е.</i> Изучение матричных влияний при определении натрия методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии.....                                                                                | 20  |
| <i>А. А. Нуждаев</i> Поведение ртути на термальных полях Камбального хребта (южная Камчатка).....                                                                                                                                       | 24  |
| <i>М. А. Паймухин, И. П. Зинатуллина</i> Вещественный состав литотипов баженитов Тевлинско-Русскинского месторождения.....                                                                                                              | 28  |
| <i>Н. А. Пальчик, Л. И. Разворотнева, Т. Н. Мороз, Л. В. Мирошниченко В. П. Артамонов</i> Дифрактометрия и инфракрасная спектроскопия глинистых минералов как сорбентов.....                                                            | 33  |
| <i>С. М. Пилюгин, Е. Н. Козлова</i> Получение качественных спектров азота в биотите методом рентгеноспектрального микроанализа.....                                                                                                     | 38  |
| <i>Б. Р. Соктоев, Л. П. Рихванов, И. М. Фархутдинов</i> Геохимические особенности антропогенных карбонатных отложений на территории республики Башкортостан.....                                                                        | 41  |
| <i>И. Н. Спиридонова</i> Результаты геохимических исследований курганных захоронений на территории республики Татарстан.....                                                                                                            | 45  |
| <i>В.В. Степченко, А.Е. Будяк, Ю. И. Тарасова, Т.А. Радомская</i> Минеральный состав нижнепротерозойских отложений Ходоканского рудного поля.....                                                                                       | 52  |
| <i>А. А. Суханова</i> Глубоководные сульфидные руды поля Юбилейное: минералогия, геохимия.....                                                                                                                                          | 61  |
| <i>К. В. Титова, Н. М. Кокрятская</i> Соединения серы в озерах на территории Кенозерского национального парка (Каргопольский район, Архангельская область).....                                                                         | 67  |
| <i>В. В. Татаринов, Е. А. Финкельштейн, А. С. Макишаков</i> Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсного золота в однородной матрице сульфидного минерала.....                                                                      | 75  |
| <i>А. В. Терехов, Т. В. Сапелко, М. А. Гусева, Д. Д. Кузнецов, А. В. Лудикова</i> Методические подходы к определению антропогенного влияния на накопление химических элементов в донных отложениях озёр за индустриальный период.....   | 79  |
| <i>И.В. Тимофеев, А.В. Рыжов</i> Тяжелые металлы и металлоиды в системе «хвостохранилище-дорожная пыль-почва» в зоне влияния Джидинского W-Mo комбината (республика Бурятия).....                                                       | 86  |
| <i>С. Б. Цыдытова, В. И. Гребенищикова</i> Сравнительная характеристика химического состава воды истока Ангары (сток Байкала) в 2017 году.....                                                                                          | 93  |
| <i>Л.М. Филимонова, С.Н. Просекин</i> Минеральный состав твердого осадка снегового покрова в зоне влияния алюминиевого завода как индикатор загрязнения окружающей среды.....                                                           | 99  |
| <i>А.В. Богданов, А.С. Шатрова, А.И. Шкрабо</i> Оценка возможных экологических рисков и динамики изменения состояния окружающей среды в районе Солзанской промышленной площадки ОАО «БЦБК».....                                         | 104 |

|                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Т.С. Шахова, А.В. Таловская, Е.Г. Язиков</i> Эколого-геохимические особенности снежного покрова (твердой фазы) в районах размещения нефтеперерабатывающих заводов (гг. Омск, Ачинск, Павлодар).....        | 109 |
| <i>М.С. Холодова, П.Г. Долгих, А.М. Доржиева, А.Д. Лончакова</i> Особенности распределения ионов хлора и натрия в водной фазе снегового покрова территории г. Усолье-Сибирское.....                           | 115 |
| <i>В.М. Чубаров, А.А. Амосова</i> Рентгенофлуоресцентный анализ кобальтоносных железо-марганцевых образований.....                                                                                            | 120 |
| <i>А.С. Шаведин, С.Б. Заякина</i> Применение корреляционного анализа при сцинтилляционном спектральном определении минеральных форм благородных металлов в геохимических пробах.....                          | 126 |
| <i>В.В. Шульга, Р.Н. Иванова</i> Влияние петрохимических изменений пород при мигматизации на их деформационные свойства.....                                                                                  | 132 |
| <i>Энхбат Д.-Э., Одгэрэл Д., Бат-Ульзий Д.</i> Первые минералого-геохимические данные по эруптивно-лавовому вулканическому центру Угуумур с включениями перидотитов и мегакристаллов (Северная Монголия)..... | 137 |
| <i>Яковлев И.В, Мальковец В.Г., Гибшер А.А.</i> Минералогия оливинов и гранатов из перидотитовых ксенолитов кимберлитовой трубки Комсомольская-магнитная (Верхнемунское поле, Сибирский кратон).....          | 142 |

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| ФОРМА АВТОРСКОГО ДОГОВОРА .....      | 109 |
| ФОРМА АНКЕТЫ АВТОРОВ .....           | 110 |
| ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЬИ ..... | 111 |

## ДЛЯ АВТОРОВ

### Уважаемые коллеги!

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

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

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

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

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

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

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

7. Не принятые к опубликованию рукописи не возвращаются.

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

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

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

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

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

**По вопросам публикации статей обращаться:**

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

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

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

# НАУКИ О ЗЕМЛЕ



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



УДК 543.423

*Ю. Б. Частоедова<sup>1</sup>, И. Е. Васильева<sup>2</sup>, Е. В. Шабанова<sup>3</sup>, Л. П. Шаулина<sup>4</sup>*

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ОБРАБОТКИ СПЕКТРА НА ТОЧНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА

**Аннотация:** Для определения бора методом дугового атомно-эмиссионного анализа в природных стандартных образцах разнообразного состава и их смесях в диапазоне 0.0003-0.3 мас. % изучено влияние матричных и спектральных помех на четыре линии этого элемента (нм): В I 249.7723; В I 249.6772; В I 208.8891 и В I 208.9564. Для линий 249,7723 и 249,6772 нм были заданы по 10 вариантов расчета АП; для линий 208,8891 и 208,9564 нм – по пять. По найденным наилучшим аналитическим параметрам были построены линейные градуировочные зависимости, обеспечивающие результаты определения бора с относительным среднеквадратичным отклонением менее 25 % отн.

**Ключевые слова:** дуговой атомно-эмиссионный анализ, определение бора, аналитический параметр, градуировочная зависимость, матричные и спектральные влияния.

**Об авторах:**

<sup>1</sup> Магистрант ФГБОУ ВО «ИГУ», химический факультет, кафедра аналитической химии; Инженер ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, chastoedova@inbox.ru.

<sup>2</sup> Доктор технических наук, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, vasira@igk.irk.ru.

<sup>3</sup> Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, shev@igk.irk.ru.

<sup>4</sup> Кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск, shaulinalp@mail.ru.

*Ju.B. Chastoedova, I.E. Vasili'eva, E.V. Shabanova, L.P. Shaulina*

## SPECTRA TREATMENT INFLUENCE OF GEOLOGICAL SAMPLES ON THE ACCURACY OF BORON DETERMINATION BY ARC ATOMIC EMISSION ANALYSIS

**Abstract:** The matrix effect and spectral overlaps for four boron lines (B I 249.7723; B I 249.6772; B I 208.8891 и B I 208.9564 nm) had been studied to the arc atomic-emission define of boron in certified reference materials of natural media of various compositions and their mixtures in the determination range 0.0003-0.3 wt. %. Each line was characterized by a different number of analytical parameters. The 249.7723 and 249.6772 nm lines were calculated by 10 variants of analytical parameter; the 208.8891 and 208.9564 nm lines – five variants. The linear calibrations were fitted based on the best analytical parameters obtained, providing determination of boron with a relative root mean derivative less than 25%.

**Keywords:** arc atomic-emission spectrometry, determination of boron, analytical parameter, calibration, matrix effect, spectral overlaps.

### Введение

Соединения бора используют в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства: металлургии, стекольной промышленности, растениеводстве и т.д. Поэтому методики определения бора в геологических пробах необходимы для изучения закономерностей поведения бора в процессах образования пород и переноса между сопряженными средами «горная порода – почва – вода – растение», выявления месторождений борного сырья [1, 2, 3].

Методы определения бора разнообразны [4–13]. Особое положение в ряду аналитических методов определения бора в геологических образцах занимает дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия [14] в вариантах введения порошковых проб в плазму по спосо-

бам вдувания-просьпки [12] и испарения из канала электрода [15]. Преимуществами таких методик являются простота оборудования, отсутствие необходимости переведения проб в раствор, возможность одновременного определения макро- и микроэлементов пробы, широкий диапазон содержаний бора от  $10^{-5}$  мас.% до первых процентов в борсодержащих минералах (ашарит, бура, турмалин и др.). Однако в работах [14, 16, 17] отмечается существенное влияние валового химического состава проб и минеральных форм присутствия бора на интенсивность его спектральных линий и точность результатов анализа. При использовании способа вдувания-просьпки дополнительное влияние оказывает крупность порошковой пробы [14, 18].

В целях минимизации влияния матричных и спектральных помех на точность результатов определения бора в геологических пробах методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии были изучены способы компьютерной обработки спектров при фотоэлектрической регистрации многоканальными детекторами МАЭС.

## 1. Экспериментальная часть

**Оборудование.** Комплекс для атомно-эмиссионного анализа по способу испарения из канала электрода, включающий: генератор «Везувий»; устройство для введения проб в вертикальный дуговой разряд – штатив ПС-160; дифракционный спектрограф ДФС–458С с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) с 10-ю фотодиодными линейками (размер фотодиодов 12.5 мкм, диапазон одновременно регистрируемых длин волн 193–370 нм, обратная дисперсия 0.54 нм/мм); коммерческая программа «Атом» использовали для регистрации и обработки спектров [19].

Навеску пробы  $0.0100 \pm 0.0002$  г помещали в канал нижнего графитового электрода. Параметры режимов генератора и системы регистрации спектров представлены в табл. 1.

Таблица 1

| Параметры режимов получения атомно-эмиссионных спектров |                            |     |    |    |
|---------------------------------------------------------|----------------------------|-----|----|----|
| МАЭС                                                    | Время полной экспозиции, с | 105 |    |    |
|                                                         | Базовая экспозиция, мс     | 250 |    |    |
| Генератор «Везувий»                                     | Степень                    | 1   | 2  | 3  |
|                                                         | Длительность, с            | 35  | 35 | 35 |
|                                                         | Постоянный ток, А          | 10  | 12 | 15 |

**Стандартные образцы.** Для выбора наилучших вариантов обработки спектров при определении бора и контроля правильности результатов были зарегистрированы спектры природных стандартных образцов (СО) разнообразного состава и их смесей, в которых аттестованное содержание бора меняется от 0.0003 до 2.9 мас. % в обучающей выборке и от 0.001 до 1.0 мас. % в тестовой выборке.

**Вычислительные возможности программы АТОМ при обработке спектральных линий.** Аналитическим параметром (АП) спектральной линии является численная оценка аналитического сигнала при заданных способах учета спектрального фона и вычисленная интенсивности. В программе «Атом» имеется возможность варьировать задание логически обоснованных вариантов АП для каждой спектральной линии, построения градуировочной зависимости (ГЗ) и расчета её статистических параметров.

## 2. Результаты и обсуждение

**Спектральные линии бора.** Спектральный комплекс позволил регистрировать излучение на длинах волн четырех линий бора (нм): В I 249.7723; В I 249.6772; В I 208.8891 и В I 208.9564 [20]. Последние две линии не удается использовать при фотографической регистрации спектра. Эти линии бора имеют значительно меньшую яркость, поэтому могут быть ис-

пользована при определении больших содержаний, когда для линий первой пары наблюдается реабсорбция. Определение бора в геологических пробах по линиям 249.6772 и 249.7723 нм при малых содержаниях бора затруднено из-за спектральных наложений интенсивных линий Fe 249.6792 и 249.7810 нм и кантов молекулярной полосы SiO 249.773 и 249.83 нм [11, 14, 15]. Разность длин волн аналита и интерферентов при обратной линейной дисперсии спектрального комплекса 0.54 нм/мм составляет менее одного диода (0.0067 нм), поэтому при расчете аналитических параметров на всех линиях бора необходимо учитывать вклад неградулируемых спектральных помех. Спектральное окружение линий В I 208.8891 и В I 208.9564 нм также указывает на необходимость учета матричных и спектральных влияний.

Применение способа полного испарения пробы из канала графитового электрода и разбавление градуировочных образцов и проб графитовым порошком (марки осч.) в соотношении 1:1 для поддержания высокой температуры плазмы, несмотря на образование тугоплавкого карбида бора, минимизирует матричное влияние химического и минерального состава [14].

**Выбор способов расчета аналитических параметров линий бора.** Учет матричных и спектральных помех возможен при использовании различных способов расчета АП. Для линий В I 249,7723 и В I 249,6772 нм были заданы 10 вариантов расчета АП. Они были использованы для построения градуировочных зависимостей в диапазоне содержаний бора 0.0003-0.3 мас.%. Для линий В I 208,8891 и В I 208,9564 нм исследованы по пять вариантов расчета АП. Выбор сочетания наилучшего АП и ГЗ, построенной по всем заданным вариантам, проведен согласно критериям и правилам, описанным в работах [15, 21]. В программе «Атом» вычисляли АП для линий бора в спектрах СО обучающей выборки, – градуировочные СО, и в спектрах СО из тестовой выборки, которые не использовали для градуировки.

Для каждого j-го образца обучающей и тестовой выборок (*training and testing sets*) рассчитывали относительную систематическую погрешность (ОСП) по формуле (1):

$$R_j = \frac{C_{calc} - C_{cert}}{C_{cert}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $C_{calc}$  и  $C_{cert}$  – это вычисленное и аттестованное содержания соответственно.

Для наборов образцов обучающей и тестовой выборок на интервале  $\Delta C_{train} = C_{max} - C_{min}$  и  $\Delta C_{test} = C_{max} - C_{min}$  по вычисленным значениям  $R_j$  рассчитывается размах ОСП по формулам (2) и (3):

$$\Delta R_{train} = R_{max} - R_{min} \quad (2)$$

$$\Delta R_{test} = R_{max} - R_{min} \quad (3)$$

Наилучший вариант АП, используемый далее при анализе проб, соответствует условию, когда  $\Delta R_{train} \approx \Delta R_{test}$  для диапазона концентрации обучающей выборки, включающего в себя диапазон концентраций тестовой выборки.

Типичные градуировочные зависимости, построенные по выбранным наилучшим АП для четырёх линий бора, представлены на рис. 1.

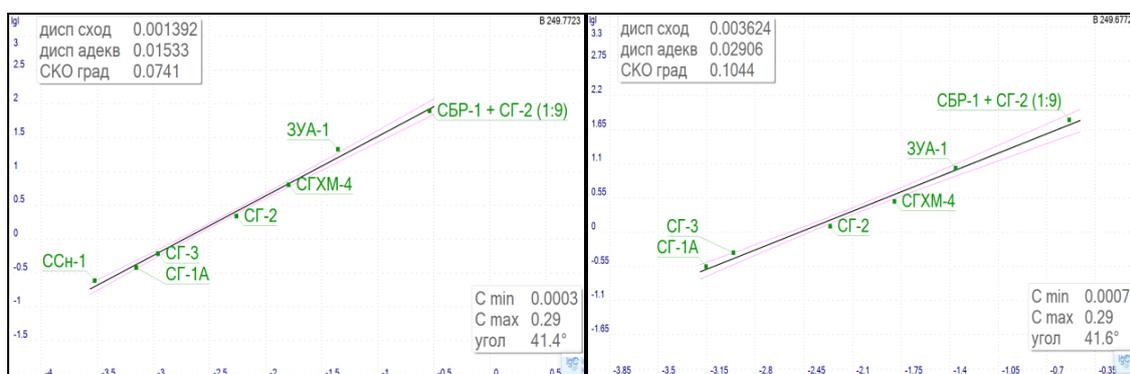




Рис.1 Типичные ГЗ для четырёх линий для определения бора в геологических образцах

**Применение выбранных способов обработки спектров для определения бора в геологических образцах.** Для определения бора геологические пробы месторождения Красное (Иркутская обл.) были разбавлены графитовым порошком в соотношении 1:1. Спектры получены в условиях, приведённых в табл. 1. Обработка выполнена в соответствии с описанными выше процедурами. Содержания бора в пробах рассчитаны как средние значения по группе линий. Контроль правильности результатов определения бора в геологических пробах выполнен сравнением с результатами, полученными по аттестованной методике [12] и при анализе зашифрованных стандартных образцов – тестовой выборке (табл. 2). Статистически значимые погрешности не установлены, что подтверждает надежность использованных способов обработки спектров при атомно-эмиссионном определении бора.

Таблица 2

**Результаты определения бора в СО тестовой выборки**

| СО и их смеси       | Содержание, 10 <sup>-4</sup> % мас. |           |
|---------------------|-------------------------------------|-----------|
|                     | Аттестовано                         | Найдено   |
| СГ-4                | 11 ± 2                              | 13 ± 2    |
| СГ-2                | 55 ± 9                              | 52 ± 10   |
| СГХМ-4              | 150 ± 30                            | 160 ± 30  |
| ЗУА-1               | 440 ± 30                            | 480 ± 70  |
| СБР-1 + СГ-2 (1:25) | 1170 ± 45                           | 1210 ± 59 |
| СБР-1 + СГ-2 (1:9)  | 2900 ± 15                           | 3100 ± 12 |

Таким образом, при выполнении дугового атомно-эмиссионного анализа геологических проб по способу испарения из канала электрода предложены способы обработки спектров, при которых определение бора в диапазоне 0.0003-0.3 мас. % имеет относительное среднеквадратичное отклонение менее 25 % отн.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX. 130.3.1. (0350-2016-0032).

**Библиографический список**

1. <http://вимс-гео.рф/Elements/Boron.aspx>.
2. Морис П. Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наноуровня к глобальному масштабу / П. Морис. – М. : Бином, 2015. – 543 с.
3. Бабаев Н. И. Бор геологических комплексов Азербайджана (закономерности распределения и перспективы поисков) : автореферат дис. ... доктора геолого-минералогических наук: 04.00.13. – Банку, 2000. – 55 с.: ил.
4. [http://вимс-гео.рф/Dep/Metrology/Methods\\_list.aspx](http://вимс-гео.рф/Dep/Metrology/Methods_list.aspx).
5. НСАМ 91-Х. Объемное определение бора в горных породах и минералах. – М. : ФГУП «ВИМС», 1969. – 13 с.
6. Немодрук А. А. Аналитическая химия бора./ А. А. Немодрук, З. К. Каралова. – М. : Наука. – 1964. – 283 с.

7. НСАМ 159-С. Спектрографическое определение бора в минералах и горных породах. – М. : ФГУП «ВИМС», 1978. – 12 с.
8. НСАМ 218-Х. Ионметрическое определение бора в горных породах. – М. : ФГУП «ВИМС», 1985. – 17 с.
9. НСАМ 73-ЯФ. Определение бора нейтронно-абсорбционным методом в горных породах, минералах и водных растворах. – М. : ФГУП «ВИМС», 1968. – 12 с.
10. Шелпакова И. Р. Анализ высокочистых твердых веществ методами атомно-эмиссионного спектрально-го и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме / И. Р. Шелпакова, А. И. Сапрыкин / Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 11. – С. 1106–1117.
11. Заякина С. Б., Определение бора в геологических пробах атомно-эмиссионным спектральным методом с применением дугового двухструйного плазмотрона / С. Б. Заякина, Г. Н. Аношин // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14. – № 2. – С. 88–94.
12. ФР. 31.01.2008.05150 Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки / И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова, С. М. Павлов / Иркутск, ИГХ СО РАН, 2007.
13. НСАМ 57-С. Спектрографическое определение бора в горных породах с введением образцов в дуговой разряд методом воздушного дутья. – М.: ФГУП «ВИМС», 1966. – 13 с.
14. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / под ред. Я. Д. Райхбаума. – Н.: Наука, 1976. – 280 с.
15. Васильева И. Е. Моделирование структуры данных при использовании многомерной градуировки в атомно-эмиссионной спектрометрии / И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова // Аналитика и контроль. – 2009. – Т. 13. – № 1. – С. 23–32.
16. Надёжность анализа горных пород / под ред. В. Г. Хитрова. М. : Наука, 1985. – 302 с.
17. Sah R. N. Boron Determination — A Review of Analytical Methods / R. N. Sah, P. H. Brown // Microchemical journal. – 1997. – № 56. – P. 285–304.
18. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов / А. К. Русанов. – М.: Недра, 1978. – 400 с.
19. <http://www.vmk.ru/product.html>
20. Таблицы спектральных линий / под ред. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский [и др]. – М. : Наука. – 1969. – 782 с.
21. Шабанова Е. В. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе / Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева, А. И. Непомнящих // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – № 1. – С. 11–18.



УДК 550.428

*В.П. Иванов<sup>1</sup>, А.А. Дмитриенко<sup>2</sup>*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АССОЦИАЦИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ КУЗБАССА НА ОСНОВЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

***Аннотация:** Разработан метод комплексной оценки генетических свойств углей. Установлены корреляционные связи между генетическими показателями и минеральными примесями. Выявлены ассоциации между макроэлементами и генетическими показателями углей и основности золы.*

***Ключевые слова:** каменный уголь, метод инфракрасной спектроскопии, геохимические ассоциации элементов, показатель восстановленности, показатель гелификации.*

**Об авторах:**

<sup>1</sup> Доктор геолого-минералогических наук, доцент кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Томского политехнического университета, город Томск, [ivr2005@mail.ru](mailto:ivr2005@mail.ru)

<sup>2</sup> Участковый геолог ООО «Ресурс», город Новокузнецк, [dmitrienkoanastasiyaa@gmail.com](mailto:dmitrienkoanastasiyaa@gmail.com)

*V.P. Ivanov, A.A. Dmitrienko*

## DETERMINING THE ASSOCIATIONS OF CHEMICAL ELEMENTS IN COAL-BEARING DEPOSITS OF THE KUZNETSK BASIN ON THE BASIS OF SPECTRAL GENETIC INDICATORS

**Summary:** Developed a method for comprehensive assessment of genetic properties of coals. Correlation between genetic indices and mineral impurities. The identified associations between macronutrients and genetic indices of coals and the basicity of ash.

**Key words:** coal, the method of infrared spectroscopy, Geochemistry economic Association elements, the rate of vosstanovleniem, figure gasification.

Условия образования продуктивных угленосных отложений связаны с определёнными геохимическими обстановками, которые способствуют формированию разных ассоциаций химических элементов. Это обусловлено особенностью процесса седиментации органоминерального комплекса, отражающего условия накопления осадков и их преобразование под влиянием метаморфизма в осадочную породу – уголь.

Среди гумусовых углей широко представлены залежи каменных углей, особенно в Кузнецком бассейне. Основное внимание при изучении каменных углей уделяется генетическим и технологическим свойствам их органической массы и в меньшей мере химическому составу золы, а исследование микроэлементов вообще не подвергается детальному изучению при разведке и эксплуатации угольных месторождений.

Представленные ниже результаты показывают некоторые недостатки такого подхода, выявить которые позволило применение метода инфракрасной спектроскопии, стандартизованного в виде АПК «Спектротест» для экспресс-анализа генетических ( $R_o$ ,  $\sum OK$ ) и технологических ( $V^{daf}$ ,  $y$ ) параметров углей (ГОСТ 52205-2004). Кроме этого, АПК «Спектротест» имеет возможность определять химический состав золы в виде оксидов Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, Ti, P минеральных примесей в угольном веществе.

Использование спектральных характеристик органического вещества и минералов – широко используемый приём для изучения молекулярной структуры вещества, который характеризует структурно-групповой анализ отдельных связей химических элементов или фрагментов макромолекул. Поэтому автором [1] был разработан метод комплексной оценки генетических свойств углей: степени гелификации (Пг), восстановленности (Пв) и метаморфизации (Пм) для распознавания условий накопления и преобразования органического вещества на стадии седиментогенеза и литогенеза.

Использование петрографических ( $R_o$ ,  $\sum OK$  и  $\sum СК$ ), спектральных генетических показателей (Пг, Пв, Пм) углей, их химического состава золы и содержания микроэлементов позволило создать комплексный метод оценки геохимических обстановок и выявить ассоциации химических элементов в органоминеральном комплексе в виде угольного вещества. Им разработана типизация болотных обстановок и их биогеохимические условия среды, которая представлена на рисунке 1.

**Методика исследования.** Для установления в углях корреляционных связей между генетическими показателями (Пв<sup>ог</sup>, Пг<sup>ог</sup>, Пг<sup>пг</sup>, Пв<sup>пг</sup>, К<sup>пг</sup>) и минеральными примесями в виде оксидов Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, Ti, P использованы угольные пробы, отобранные и изученные в разные годы (1985-2012). Из них были составлены выборки, учитывающие особенности образования угольного вещества: органической массы и химического состава золы.

Выборка (В-35) это отобранные угольные пробы по пластам угленосных отложений месторождений Кузбасса (с севера на юг) - Анжерское, Кемеровское, Кедрово-Крохалёвское, Ленинское, Чертинское, Киселёвское, Ерунаковское, Увальное, Бунгуро-Ливтянское - для оценки влияния условий углеобразования в районах бассейна. Из выборки В-35 составлены выборка В-18 из проб углей пластов для оценки влияния условий углеобразования в балахонское и кольчугинское время в верхнепалеозойских отложениях Кузбасса и выборка В-4 из проб углей пластов 78 н.п., 74, 70, 64 Увального месторождения для оценки влияния углеобразования в отдельной угленосной толще (грамотеинская свита) месторождения.

Типы болотных обстановок и их биогеохимические условия среды

| Варианты                                                                             | 1                                      | 2                                    | 3                                    | 4                                            | 5                                           | 6                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------|
| Тип болотной обстановки                                                              | мангровый карбоновый (C <sub>1</sub> ) | мангровый пермский (P <sub>2</sub> ) | эвтрофный пермский (P <sub>2</sub> ) | мезотрофный верхнепермский (P <sub>2</sub> ) | мезотрофный нижнепермский (P <sub>1</sub> ) | эвтрофный карбоновый (C <sub>2,3</sub> ) |
| Показатели, ед.                                                                      |                                        |                                      |                                      |                                              |                                             |                                          |
| Пг                                                                                   | 2,46                                   | 2,46                                 | 2,08                                 | 1,72                                         | 1,31                                        | 1,18                                     |
| Пв                                                                                   | 0,62                                   | 0,62                                 | 0,59                                 | 0,55                                         | 0,55                                        | 0,49                                     |
| I <sub>ГМУ</sub>                                                                     | 1,85                                   | 1,46                                 | 1,14                                 | 0,91                                         | 0,59                                        | 0,71                                     |
| Признаки                                                                             |                                        |                                      |                                      |                                              |                                             |                                          |
| Ассоциации элементов                                                                 | Ce<br>Br-Ti-Al-N-Be                    | La<br>Br-Sc-Mg-N-Be                  | Ta<br>Nb-Co-S-F-B-Li                 | Yb<br>Mo-Fe-S-O-B-Li                         | Sm<br>Sr-Ti-Si-O-Be                         | Cs<br>Ga-Ca-Na-C-Li                      |
| Степень подвижности                                                                  | средняя                                | низкая                               | средняя                              | средняя                                      | средняя                                     | низкая                                   |
| Среда                                                                                | ВЩ                                     | ОВ                                   | ВП                                   | ОВ                                           | ВО                                          | ОВ                                       |
| Варианты биогеохимических условий болотной среды (определяющие био- и макроэлементы) | азотистая, глинозёмная                 | азотистая, магниевая                 | сероводородная фтористая             | сероводородная кислородная,                  | кремниевая кислородная                      | кальциево-натриевая углеродная           |
| Условия для флористической восстановленности                                         | благоприятные, переменные              | благоприятные, переменные            | благоприятные, постоянные            | переменные                                   | неблагоприятные                             | неблагоприятные                          |

Пояснения. Среда: ВЩ - восстановительная щелочная; ОВ - окислительно-восстановительная; ВП - восстановительная переменная; ВО - восстановительно-окислительная.

Генетические показатели (Пв<sup>сг</sup>, Пг<sup>сг</sup>, Пг<sup>пг</sup>, Пв<sup>пг</sup>, К<sup>ГП</sup>) получены экспериментально с использованием данных инфракрасного спектра и петрографических показателей ( $R_0$ ,  $L$ ,  $Vt$ ,  $Sv$ ,  $I$ ) по формулам. Среди них показатели восстановленности (Пв) и гелификации (Пг) различаются на структурно-генетические (сг) и петрогенетические (пг) показатели, а параметр оценки генетического преимущества углей – К<sup>ГП</sup> - выделен как комплексный петрогенетический параметр.

Структурно-генетический показатель восстановленности Пв<sup>сг</sup> (Pr<sup>sg</sup>), отражает изменение химической структуры угольным веществом в виде функциональных групп:  $CH_{nn}$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C=C=N$ ,  $N=C=S$ , и фонового поглощения при оптическом излучении.

Структурно-генетический показатель восстановленности Пг<sup>сг</sup> (Pg<sup>sg</sup>), отражает изменение химической структуры угольным веществом в виде отношения функциональных групп:  $CH_{nn}$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C=C=N$ ,  $N=C=S$  и фонового поглощения при оптическом излучении.

Петрогенетический показатель гелификации Пг<sup>пг</sup> (Pg<sup>pg</sup>), отражает отношение спекающих ( $СК = L+Vt+1/3Sv$ ) и отощённых ( $ОК = I+1/3Sv$ ) компонентов (СК/ОК), рассчитанного на основе мацерального состава ( $L$ ,  $Vt$ ,  $Sv$ ,  $I$ ) при участии минеральных примесей ( $M$ ), и определялся по формуле:  $Пг^{пг} = 0,2113 (СК/ОК) + 1,0518$ .

Петрогенетический показатель восстановленности Пв<sup>пг</sup> (Pr<sup>pg</sup>), отражает особенности изменения гелифицированной части органической массы угольного вещества от влияния флористических и геодинамических факторов торфоуглеобразования и определялся по формуле:  $Пв^{пг} = 0,0664 (Пг^{пг})^3 - 0,4759(Пг^{пг})^2 + 1,1125 Пг^{пг} - 0,3088$ .

Комплексный генетический показатель, коэффициент генетического преимущества, К<sup>ГП</sup> ( $K^{gb}$ ), отражает влияние стадии метаморфизма ( $R_0$ ) и мацерального состава ( $L$ ,  $Vt$ ,  $Sv$ ,  $I$ ) при участии минеральных примесей ( $M$ ) на свойства органической массы угольного вещества и определялся по формуле:  $К^{ГП} = R_0 \sum CK^f$ , где  $\sum CK^f = (\sum СК - \sum ОК) / \sum СК$  [2].

Для оценки свойств золы углей применяются модульные показатели в виде отношения содержания одной группы оксидов к другой, например, модуль оксидов  $Fe_2O_3+CaO+MgO+Na_2O+K_2O/SiO_2+Al_2O_3$  применяется для определения основности золы ( $I_0$ ) при прогнозировании «горячей прочности» кокса. Также по нему и по его видоизменённому виду определяют и плавкость золы и её шлакуемость [3], т.е. по данному модулю можно определять технологические свойства углей.

Химические элементы в углях были разделены на биогенные (O, C, H, N), макроэлементы (Si, Al, Fe, K, Ca, Mg, Na, Ti, S, P) и микроэлементы (щелочные, щёлочноземельные, металлы, РЗЭ и урановой группы).

Применение комплексного метода исследования углей позволило установить следующие закономерности. Установлено, что макроэлементы по уровню взаимосвязей по выбор-

кам и единичной корреляции представляют ассоциативные ряды (табл. 2). По характеру связей выявлены ассоциации между макроэлементами и генетическими показателями углей и основности золы.

Табл. 2

**Распределение макроэлементов по уровню их взаимосвязи**

| Оксиды и основность золы | Ассоциативные ряды по уровню взаимосвязей оксидов |                                          |
|--------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|
|                          | Средняя корреляция по выборкам                    | Единичная корреляция                     |
| Si                       | S > Mg > Fe, Ca > P > K > Na > Al                 | Ti                                       |
| Al                       | Na > Ti > Ca > Fe                                 | P > S > Mg                               |
| Fe                       | Ti > K > Mg                                       | P > Ca > S                               |
| Ca                       | S > K > Mg                                        | Ti > Na > P                              |
| Mg                       | K                                                 | Ti > SO <sub>3</sub> > Na <sub>2</sub> O |
| Na                       | K                                                 | Ti > S > P                               |
| K                        | S > P                                             | Ti                                       |
| I <sub>o</sub>           | Fe > Si > Mg > Al > K                             | Ti > S                                   |
| S                        | Ti                                                | P                                        |
| Ti                       | P > Al > S                                        | Na > K > Si                              |
| P                        | Ti                                                | S                                        |

Установленный характер связей Пв<sup>сг</sup> и Пг<sup>сг</sup> с оксидами золы свидетельствует о том, что гелификация органической массы (химическое строение ОМ) чаще проходила под влиянием кальция и серы, и в меньшей мере железа, кремния и магния. Восстановленность, как особенность проявления гелификации, обусловлена больше присутствием железа наряду с кремнием, кальцием, серой и в меньшей мере при участии магния и калия, при их аномальном содержании. Участие алюминия в данных процессах весьма опосредовано.

На примере пластов 78 н.п. – 64 верхней части угленосной толщи грамотеинской свиты Увального месторождения Кузбасса была установлена связь между видом углеобразования с редкими элементами и химическим составом золы углей в данных пластах сформировавшихся в верхнепермских мезотрофных условиях углеобразования (табл. 4).

Табл. 3

**Ассоциации элементов с генетическими показателями углей и основности золы**

| Показатель             | Характер связи с оксидами                           |                                              |                             |
|------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|
|                        | устойчивая                                          | потенциальная                                | тенденциозная               |
| <b>Пв<sup>сг</sup></b> | <b>I<sub>o</sub> &gt; Si &gt; Ca &gt; S &gt; Fe</b> | <b>Mg; P &gt; K</b>                          | <b>Al</b>                   |
| Пв <sup>пр</sup>       | Na                                                  | Si                                           | Fe                          |
| Пв                     | Si                                                  | K                                            | Na                          |
| <b>Пг<sup>сг</sup></b> | <b>Ca &gt; P &gt; S</b>                             | <b>I<sub>o</sub> &gt; Fe &gt; Si &gt; Mg</b> | <b>K &gt; Al</b>            |
| Пг <sup>пр</sup>       | Na                                                  | Al > S                                       | Mg > Ti                     |
| Пг                     | S                                                   | Ca > Al; Mg                                  | P > I <sub>o</sub> > Si; Fe |
| К <sup>III</sup>       | I <sub>o</sub> > Na                                 | Ti > Al                                      | P                           |

Табл. 4

**Распределение коэффициента парной корреляции**

| Показатели                     | Пв <sub>л-ф</sub> | Пв <sub>флор</sub> | Be           | B    | Y            | Yb           | Sc    | Ga           | Sr           | Ba           |
|--------------------------------|-------------------|--------------------|--------------|------|--------------|--------------|-------|--------------|--------------|--------------|
| SiO <sub>2</sub>               |                   |                    |              |      | 0,47         |              | 0,34  | <b>0,60</b>  |              | 0,32         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | <b>0,61</b>       |                    |              |      |              |              |       | <b>0,57</b>  | 0,36         | 0,32         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0,35             |                    |              |      |              |              |       | <b>-0,63</b> | <b>-0,55</b> | <b>-0,53</b> |
| CaO                            |                   |                    | <b>-0,66</b> |      | -0,43        |              | -0,40 | -0,33        |              |              |
| MgO                            |                   |                    | <b>-0,58</b> | 0,39 | <b>-0,61</b> |              | -0,37 |              |              |              |
| K <sub>2</sub> O               | -0,35             |                    | 0,38         |      |              |              | 0,42  |              | -0,46        | -0,44        |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,38              | <b>0,75</b>        | 0,33         |      |              | <b>-0,51</b> |       | 0,31         | 0,37         |              |
| I <sub>0</sub>                 | -0,43             |                    |              |      | -0,41        |              |       | <b>-0,68</b> | -0,44        | -0,45        |
| TiO <sub>2</sub>               | <b>0,55</b>       |                    |              | 0,46 |              |              | -0,32 |              |              |              |
| SO <sub>3</sub>                | -0,30             |                    | -0,38        |      | -0,40        | -0,33        |       |              | 0,30         |              |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |                   |                    | <b>-0,51</b> |      |              | 0,44         | -0,45 | -0,48        |              |              |
| Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |                   |                    | -0,34        |      | -0,35        | 0,47         | -0,40 | -0,49        | <b>-0,67</b> | -0,32        |

Уровень значений  $r = 0,30 - 0,45$  ед. следует рассматривать как тенденцию к взаимосвязи, значения  $r = 0,46 - 0,60$  ед. как потенциальную связь, значения  $r > 0,61$  ед. как устойчивую связь. Такая дифференциация уровней связи между золообразующими и редкими элементами обусловлена условиями их участия в ассоциациях. В частности это важно для элементов Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, по которым определяется основность,  $I_0$  золы, и для элементов Ti, S, P, которые в разной степени влияют на термохимические свойства кокса.

Приведённые в таблице 5 результаты показывают, что в окислительно-восстановительной обстановке железо и сера концентрируются, натрий и титан могли накапливаться, например, натрий от смены видов растений-углеобразователей, учитывая связь Na с показателем Пв<sub>флор</sub> (флористическая восстановленность). Титан мог концентрироваться при наличии окислительных процессов, которые способствовали образованию ассоциации Sm (индикатор) Sr, Ti, Si, B, Be, попутно с кремнием, но при pH < 4 [4].

Наличие низкой связи алюминия со стронцием и высокой связи последнего с железом подтверждает высказанное в привязке к флористической восстановленности угленосных отложений толщи пластов 78 н.п.–64. Но на её фоне проявлялась литофациальная восстановленность (П<sub>л-ф</sub>), которая характеризуется локальностью образования и в угленосных пластах разная степень её проявления.

Однако концентрацию титана, но с участием алюминия, также обуславливала гелификация ОВ торфяника ( $r = 0,69$  между Vt и Sm). Наличие B и Be в ассоциативном ряду с элементом-индикатором Sm можно увязывать со степенью биохимической устойчивости органического вещества торфяной массы ( $I_{гму}$ ). По данным автора [5] эти элементы накапливаются в разных средах: восстановительной, щелочной или нейтральной, окислительной и кислой, то есть в геохимически неустойчивых. Но неустойчивая среда характерна для образования углей разного петрографического состава, что хорошо наблюдается через частую смену макролитотипов в угленосном слое пласта.

Присутствие стронция в ассоциации элементов восстановительно-окислительной среды указывает на влияние морских фаций, обуславливающих его накопление, а также присутствие бора в данной ассоциации, которому свойственно присутствие в морских слоях [4].

Итак, элемент-индикатор Yb и связанный с ним Na характеризуют морскую солоноватую среду углеобразования, а присутствие в ассоциации элементов-примесей Fe, S указывает, что их концентрация в углях при низкой кислотности за счёт интенсивной сульфат-редукции [6]. Повышенные содержания бора будут свидетельствовать о накоплении магнезия

и титана как характерных элементов для мезотрофного типа угленакопления при повышенном содержании серы, поэтому в минеральном веществе углей доминируют терригенные минералы: кварц, полевые шпаты, гидрослюда [6].

Табл. 5

**Элементы химического состава золы и их участие в ассоциациях с другими редкими элементами**

| Элементы химического состава золы | Ассоциация элементов окислительно-восстановительной среды |    |    |   |                                    |                | Ассоциация элементов восстановительно-окислительной среды |            |    |    |    |                                    |   |                |   |  |  |                |                |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------|----|----|---|------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------|------------|----|----|----|------------------------------------|---|----------------|---|--|--|----------------|----------------|
|                                   | <b>Yb</b>                                                 | Mo | Fe | S | O                                  | B              | Li                                                        | <b>Sm</b>  | Sr | Ti | Si | O                                  | B | Be             |   |  |  |                |                |
| <b>Si</b>                         |                                                           |    |    |   | Средообразующий биофильный элемент | C <sub>T</sub> | Слабая связь или отсутствует                              | Нет данных |    |    | П  | Средообразующий биофильный элемент |   |                |   |  |  |                |                |
| <b>Al</b>                         |                                                           |    |    |   |                                    |                |                                                           |            |    |    |    |                                    |   |                |   |  |  |                |                |
| <b>Fe</b>                         |                                                           |    | П  |   |                                    |                |                                                           |            |    |    |    |                                    |   |                |   |  |  |                |                |
| <b>Ca</b>                         |                                                           |    |    |   |                                    |                |                                                           |            |    |    |    |                                    |   |                |   |  |  | C <sub>У</sub> |                |
| <b>Mg</b>                         |                                                           |    |    |   |                                    |                |                                                           |            |    |    |    |                                    |   |                |   |  |  | C <sub>T</sub> | C <sub>П</sub> |
| <b>K</b>                          |                                                           |    |    |   |                                    |                |                                                           |            |    |    |    |                                    |   |                |   |  |  |                | C <sub>T</sub> |
| <b>Na</b>                         | C <sub>У</sub>                                            |    |    |   |                                    |                |                                                           |            |    |    |    |                                    |   |                |   |  |  |                | C <sub>T</sub> |
| <b>Ti</b>                         |                                                           |    |    |   |                                    |                |                                                           |            |    |    |    |                                    |   |                | П |  |  |                | C <sub>T</sub> |
| <b>S</b>                          |                                                           |    |    | П |                                    |                |                                                           |            |    |    |    |                                    |   |                |   |  |  |                | C <sub>T</sub> |
| <b>P</b>                          |                                                           |    |    |   |                                    |                |                                                           |            |    |    |    |                                    |   | C <sub>П</sub> |   |  |  |                |                |

Пояснение. П – присутствие в ассоциации; С – связь с элементами ассоциации; C<sub>T</sub> – тенденциозная; C<sub>П</sub> – потенциальная; C<sub>У</sub> – устойчивая.

Ассоциация элементов мезотрофной восстановительно-окислительной среды с элементом-индикатором Sm по Sr, В указывает на морскую среду углеобразования, но с постоянным опреснением, а на это указывают элементы Ti и Si, которые накапливаются при участии каолинита. Как отмечает автор [6], каолинит аутигенный минерал и в почве торфяника (будущего пласта) и в самом торфе (пласте) имеет различный химический состав.

Связь модулей оксидов (МО) с генетическими показателями отражает уровень влияния геохимических факторов на процессы углеобразования и в этом также выражается генетическое преимущество углей (табл. 6). Выясняется, что по уровню связи (устойчивой, потенциальной, тенденциозной)  $K^{ПП}$  с  $M_{(окд)}$ , ранжируя  $M_{(окд)Na/Fe} > M_{(окд)Na/Al} > M_{(окд)Na/K} > M_{(окд)Na/Si} > M_{(окд)Na/Ca} > M_{(окд)Si/Al}$ , можно установить характер изменения генетического преимущества углей под влиянием факторов.

Так, генетическое преимущество будет зависеть от результатов проявления геохимических факторов, и прежде всего, от наличия участия свободного железа и солёности болотной среды, точнее, от степени солёности. Это, как правило, морская среда, в которой происходила концентрация натрия в минеральных коллоидных осадках за счёт выщелачивания изверженных пород, но при этом на концентрацию натрия оказывали влияние аномальные параметры среды по pH. Отметим, что источником образования органического геля также являются коллоидные растворы, а поэтому не исключено повышенное содержание натрия в гелефицированном веществе - это следствие особых условий болотной среды. В меньше мере, но всё же, генетическое преимущество углей будет зависеть от эпигенетического замещения натрия кальцием и резкой изменчивости окислительно-восстановительных условий среды (либо сильноокислая, либо сильнощелочная).

Табл. 6

**Характеристика связей между модулями и генетическими показателями**

| Модули оксидов/ Генетические показатели | Пв <sup>СТ</sup> | Пг <sup>СТ</sup> | Пг <sup>П</sup> | K <sup>ПП</sup> | Геохимические факторы                                                      |
|-----------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------|
| $M_{(окд)Fe/Al}$                        | 0,50             | 0,37             |                 |                 | замещение железа алюминием - "алюминизация", происходит при изменении хло- |

|                          |             |      |             |             |                                                                                                                      |
|--------------------------|-------------|------|-------------|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                          |             |      |             |             | ритовых цементов, хлоритизированных биотитов средних эффузивных пород                                                |
| $M_{(oxd)}Na/Fe$         | 0,46        | 0,50 | 0,44        | <b>0,65</b> | свободное железо и «солёность среды»                                                                                 |
| $M_{(oxd)}Na/Al$         |             |      | <b>0,64</b> | <b>0,63</b> | уровень солёности болотной среды                                                                                     |
| $M_{(oxd)}Na/K$          | 0,34        |      | 0,45        | <b>0,62</b> | степень концентрации натрия в минеральных коллоидных осадках в морской среде за счёт выщелачивания изверженных пород |
| $M_{(oxd)}Na/Si$         |             |      | 0,53        | <b>0,60</b> | концентрация натрия в аномальной среде по $pH$                                                                       |
| $M_{(oxd)}Na/Ca$         | 0,33        | 0,36 | 0,43        | 0,46        | эпигенетическое замещение натрия кальцием                                                                            |
| $M_{(oxd)}Si/Al$         | 0,53        | 0,37 | 0,46        | 0,43        | аномальные окислительно-восстановительные условия среды                                                              |
| $M_{(oxd)}Al/Fe+Ca+Na$   | 0,45        | 0,34 |             |             | присутствие монтмориллонита                                                                                          |
| $M_{(oxd)}Al/Ca+Mg+Na+K$ | <b>0,66</b> | 0,46 |             |             | присутствие каолинита                                                                                                |

К этому следует добавить влияние геохимических факторов на свойство молекулярной структуры углей в виде проявления восстановленности. Здесь главным фактором выступает процесс каолинизации осадочных горных пород ( $M_{(oxd)}Al/Ca+Mg+Na+K$ ). Он, в основном, обуславливается аномальными окислительно-восстановительными условиями среды ( $M_{(oxd)}Si/Al$ ), в которой проходило замещение железа алюминием – «алюминизация» ( $M_{(oxd)}Na/Fe$ ), а появление свободного железа и активизация натрия – «солёность среды» влияли на степень гелификации на стадии формирования коллоидной массы торфяника.

На формирование мацерального состава оказывал влияние уровень солёности болотной среды ( $M_{(oxd)}Na/Al$ ) и концентрация натрия в аномальной среде по  $pH$  ( $M_{(oxd)}Na/Si$ ). Они отчасти протекали при смене окислительно-восстановительных условий среды ( $M_{(oxd)}Si/Al$ ), в которой за счёт выщелачивания изверженных пород в морской среде проходило накопления натрия в минеральных коллоидных осадках ( $M_{(oxd)}Na/K$ ). При этом эпигенетические процессы, например, замещение натрия кальцием ( $M_{(oxd)}Na/Ca$ ), не оказывали значительного влияния на процесс формирования мацерального состава.

Таким образом, комплексный метод с применением ИК-спектроскопии позволяет:

- устанавливать элементы индикаторы, отражающие условия образования угленосных или нефтеносных продуктивных отложений, является одним из критериев оценки ассоциации элементов-примесей;
- геохимическая ассоциация элементов, состоящая из установленного элемента-индикатора и элементов примесей, позволяет установить особенности образования минералов в продуктивных отложениях и процессы, влияющие на изменчивость минерального состава вмещающих пород;
- применительно задачи – оценка проявления совокупности свойства органических и минеральных компонентов в системе вода - углеводороды и углеводороды - породы следует понимать как вода-органическое вещество и органическое вещество-породы, а под породами неорганическое вещество (минеральные примеси), в целом определять ассоциации химических элементов в угленосных отложениях.

### Библиографический список

1. В.П. Иванов Комплексная оценка каменноугольно-пермских угленосных отложений и разработка промышленно-энергетической классификации ископаемых углей : дис. докт. геол.-минерал. наук : 25.00.11 / Иванов Владимир Петрович. – Томск, 2015. – 348 с.
2. Иванов В.П., Бондаренко И.С., Пантыкин С. А. Коксующая способность и генетическая совместимость как признаки технологической ценности ископаемых углей для слоевого коксования. // Кокс и химия. - 2011, № 12. - С.8-16 .

3. Улановский М. Л. Математические модели температуры плавления золы углей и показателей CSR (CSI) кокса на основе химического состава золы // Кокс и химия. – 2010. – № 1. – С. 21–27.

4. В.П. Иванов. Методологические подходы определения причинно-следственных связей, обуславливающих свойства углей. 2. Геохимические обстановки торфяников и микроэлементы углей. // Кокс и химия. 2010. № 6. С. 2 – 10.

5. Орлов Д. С. Геохимия почв. / Д. С Орлов, Л. К. Садовникова, И.Н. Лозановская – М.: Высш. шк. – 2005. – 558 с.

6. Юдович Я.Э. Неорганическое вещество углей / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис – Екатеринбург : Уро РАН, 2002. – 423 с.



УДК 543.423

*А. А. Зак<sup>1</sup> Е. В. Шабанова<sup>2</sup>, И. Е. Васильева<sup>3</sup>*

## ИЗУЧЕНИЕ МАТРИЧНЫХ ВЛИЯНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ НАТРИЯ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

**Аннотация:** Для метода пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии с низкотемпературным пропан-бутановым пламенем исследовано влияние на интенсивность аналитических сигналов натрия матричных эффектов: анионного – от концентрации хлористоводородной кислоты, катионного – от концентраций в растворе К, Са, Fe, Al и Mn, характерных для разных по составу геологических проб.

**Ключевые слова:** пламенная атомно-эмиссионная спектроскопия, натрий, матричные эффекты.

**Об авторах:**

<sup>1</sup> Аспирант, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск. zak@igc.irk.ru

<sup>2</sup> Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск.

<sup>3</sup> Доктор технических наук, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск.

*A. A. Zak, E. V. Shabanova, I. E. Vasil'eva*

## STUDY OF MATRIX INTERFERENCES AT THE DETERMINATION OF SODIUM BY THE FLAME ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY

**Abstract.** The influence of various concentrations of major geological constituents (K, Ca, Fe, Al and Mn) and hydrochloric acid on sodium analytical signal intensity in the flame atomic emission spectrometry with low-temperature «propane-butane» flame was studied.

**Keyword:** flame atomic emission spectrometry, sodium, matrix influence

### Введение

Определение содержаний натрия и других щелочных элементов (К, Li, Rb и Cs) является неотъемлемой частью полного химического анализа геологических проб, которые могут быть представлены разнообразными природными и техногенными объектами [1, 2]. Щелочные элементы (ЩЭ) значительно отличаются по распространенности в земной коре, поэтому для их определения применяют аналитические методы с соответствующими пределами

определения. Среди наиболее часто используемых методов определения натрия пламенная атомно-эмиссионная спектрометрия (ПАЭС) является наиболее селективным методом в широких концентрационных диапазонах [1–5].

Однако при анализе методом ПАЭС необходимо переведение твёрдых геологических образцов в раствор. Направленность процессов ионизации атомов натрия и ЩЭ и величины аналитических сигналов (АС) зависят от типа используемого пламени и матричного состава раствора (анионный и катионный эффекты). Изучение влияния катионных и анионных эффектов при анализе геологических проб направлено на повышение точности результатов [6–12]. Однако до настоящего времени данных о матричных влияниях на аналитические сигналы ЩЭ в широких концентрационных диапазонах при их одновременном определении методом ПАЭС с низкотемпературными пламенами [13] недостаточно.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния анионного и катионного эффектов на интенсивность аналитического сигнала натрия в частности при выполнении анализа методом ПАЭС с использованием пропан-бутанового пламени.

### Экспериментальная часть

**Реактивы и приготовление растворов.** Модельные одноэлементные растворы ЩЭ и макроэлементов (далее – Э) с типичными для геологических образцов концентрациями готовили из солей NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> (марка х.ч.); MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (марка ч.); AlCl<sub>3</sub> и FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)·12H<sub>2</sub>O (марка ч.д.а.) с использованием дистиллированной воды и кислоты хлористоводородной (ос.ч.).

Для исследования анионного эффекта готовили пять серий растворов – «нулевой» (без добавления кислоты), и четыре с концентрацией хлористоводородной кислоты 0.6, 0.3, 0.1 и 0.06 М. В каждой из пяти серий последовательным разбавлением были приготовлены одноэлементные растворы с концентрацией Na (мкг/мл): 0.5; 1; 2; 5; 10; 15 и 20. Концентрации, с учётом коэффициента разбавления 200, соответствовали содержанию Na в твёрдом веществе 0.01 – 0.4 % мас. Для каждой серии готовили контрольный опыт с соответствующей концентрацией хлористоводородной кислоты для учёта чистоты реактивов.

Для исследования катионных эффектов готовили пять серий модельных бинарных растворов (Na – Э), в которых концентрации макроэлементов соответствовали диапазонам их содержаний в геологических объектах (% мас.): Na 0.01–8; K 0.01–15; Al 0.5–10; Ca 0.5–30; Fe 1–50; Mn 0.5–10 и «нулевую» серию – одноэлементные растворы натрия. Для каждой серии готовили контрольный опыт с соответствующей концентрацией матричного элемента для учёта загрязнения реактивов натрием.

**Оборудование.** Измерения выполнены на многоканальном спектрометре «Колибри-2» с регистрацией и обработкой спектров в коммерческой программе «Атом» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск). Операционные условия получения и регистрации спектров в диапазоне длин волн 394–874 нм приведены в [14]. Численные оценки аналитических сигналов на линиях натрия 588.99 и 589.59 нм – аналитические параметры (АП) – тоже вычислены в соответствии с условиями, указанными в работе [14].

**Обработка измерений.** Измерения аналитических сигналов натрия в каждом модельном растворе выполняли три раза и вычитали значение контрольного опыта, полученного при измерении «нулевого» раствора с соответствующей концентрацией кислоты или макроэлемента в каждой серии. Усреднённую величину АП на каждой длине волны натрия нормировали на АП, найденный в «нулевом» растворе ( $I_{норм.} = I_i / I_i^0$ ). Переход к относительным единицам позволил сравнивать аналитические сигналы, полученные для серий растворов с разными концентрациями натрия, макрокомпонентов и хлористоводородной кислоты.

## Обсуждение результатов

Показано, что уменьшение АС натрия может достигать 30 % отн. при увеличении концентрации HCl от 0,06 к 0,6 М в модельных растворах (рис.1), что согласуется с экспериментальными данными работы [6]. Поэтому для определения натрия одновременно с другими ЩЭ методом ПАЭС в широких концентрационных диапазонах при использовании низкотемпературного пропан-бутанового пламени рекомендовано готовить растворы с концентрацией HCl 0,06 М, при которой наблюдаются наибольшие величины АП всех аналитов [14].

Усреднённые аналитические параметры (АП) натрия для диапазона содержаний от 0.04 до 4 % мас. в зависимости от концентрации макроэлементов в бинарных растворах приведены на рис. 2.

Для бинарных модельных растворов с концентрацией калия от 0.01 до 15 % мас. изменение величины АП натрия вследствие катионного эффекта не превышает 5 % отн. При концентрации калия 0.01 – 1 % мас. изменения минимальны (превышают точности измерений), а для концентрации калия  $\geq 1$  % наблюдается немонотонный характер более существенных изменений. Присутствие в растворах ионов Mn в диапазоне содержаний от 0.5 до 10 % мас. для низкотемпературного пламени не оказывает существенного (статистически значимого) влияния на величину аналитических сигналов Na для всего диапазона его концентраций. Присутствие Al в модельных растворах для всех концентраций Na оказывает депрессирующее влияние. При увеличении концентрации ионов Fe в бинарных растворах Na – Fe величины АП натрия монотонно растут, изменения составили примерно 12 % отн. Существенные изменения величин аналитических сигналов натрия (до 10 % отн.) в присутствии Ca в концентрации от 0.5 до 30 % мас. сложно однозначно охарактеризовать из-за их разнонаправленности. Следует отметить, что катионное влияние на аналитические сигналы натрия и других ЩЭ в сложных многоэлементных растворах геологических проб требует дополнительных исследований.

Аналогичные исследования катионных эффектов в растворах геологических проб при использовании высокотемпературных ацетиленового и водород-кислородного пламени показали незначительное влияние содержаний Fe, Al, Ca, Mn (0–5; 0–1; 10–30; 0–0,5 % мас., соответственно) на аналитические сигналы натрия и калия. Тем не менее, было отмечено, что од-

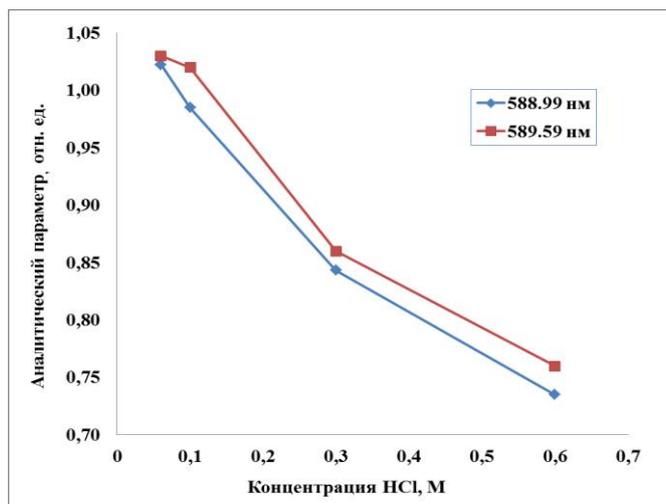


Рис.1. Влияние концентрации HCl на величину АП при содержании Na 0.01% мас.

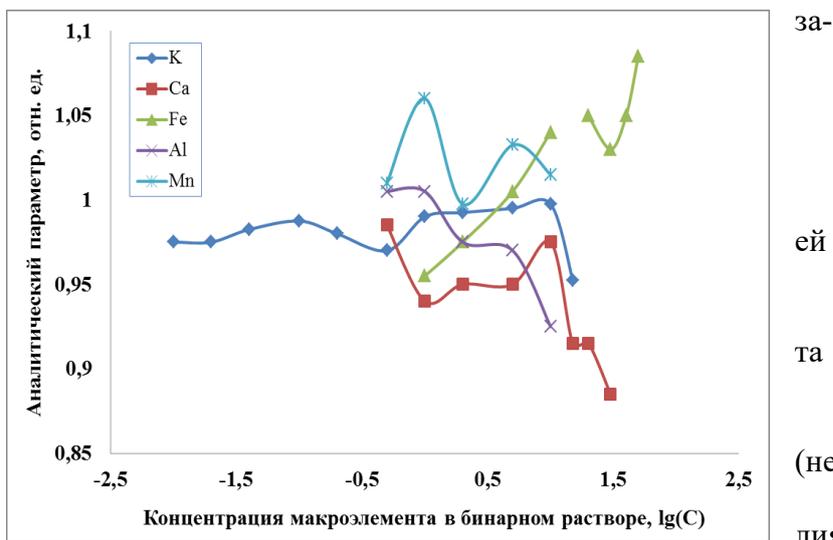


Рис. 2. Влияние катионного эффекта на величину АП на линии Na I 588,99 нм в бинарных растворах

новременное присутствие Na и K (2 и 1 % мас., соответственно) приводит к взаимному усилению их аналитических сигналов [8, 9, 11].

Таким образом, влияние катионного эффекта на аналитический сигнал натрия зависит также от температуры пламени, используемого в методике ПАЭС.

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

### Библиографический список

1. Джеффри П. Химические методы анализа горных пород. Пер с англ. / П. Джеффри. – М.: Мир, 1973. – 470 с.
2. Васильева И. Е. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения / И. Е. Васильева, Е.В. Шабанова // Журнал аналитической химии. – 2017. Т. 69. – № 2. – С. 99–118.
3. Alice M.W.H. Major, minor and trace element mass fractions determined using ED-XRF, WD-XRF and INAA for five certified clay reference materials: NCS DC 60102–60105; NCS DC 61101 (GBW 03101A, 03102A, 03103, and 03115) / M.W.H. Alice, K.D. Douglas, D.G. Michael, J.S. Robert // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2014. – № 302. – P. 505–512.
4. Ханчук А. И. Элементный анализ геологических материалов методом масс-спектрометрии тлеющего разряда / А. И. Ханчук, Г. Г. Сихарулидзе, К. С. Фокин, Ю. А. Карпов // Стандартные образцы. – 2014. – № 3. – С. 3–22.
5. Souleva A. Determination of Alkali Metals in High-Temperature Bi-Containing Superconductors by ICP-AES / A. Souleva, D. Yankova, K. Konstantinov // Fresenius' journal of analytical chemistry. – 1995. – V. 352. – P. 605–607.
6. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н. С. Полуэктов – М.: Химия, 1967. – 308 с.
7. Симонова В. И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах / В. И. Симонова – Новосибирск: Наука, 1986. – 213 с.
8. Williams J. P. Flame spectrophotometric analysis of glasses and ores: lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium / J. P. Williams, P. B. Adams // Journal of the American ceramic society. – 1954. – V. 37. – № 7. – P. 306–311.
9. Kościelniak P. On the matrix effect in the determination of main components of dolomite by atomic emission and absorption spectrometry / P. Kościelniak, S. Walas, A. Parczewski // Fresenius' journal of analytical chemistry. – 1980. – V. 302. – P. 402–406.
10. Мазняк Н. В. Определение натрия и калия в биологических объектах методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии / Н. В. Мазняк, А. П. Верхотурова, В. Н. Лосев, Т. Н. Замай // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия: Химия. – 2012. – Т. 5. – № 3. – С. 320–330.
11. Куриленко Л. Н. Определение натрия и калия в стеклах и цеолитах пламенно-эмиссионным методом с учетом их взаимного влияния / Л. Н. Куриленко, Т. Г. Костырева // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – № 3. – С. 371–375.
12. Зарубин А. Г. Особенности пламенно-фотометрических методик определения стронция, лития и калия в солоноватых водах / А. Г. Зарубин, Р. Ф. Зарубина, И.В. Сметанина // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – №5. – С. 99–102.
13. Зак А. А. Новые возможности многоканального спектрометра «Колибри-2» при анализе геологических образцов / А. А. Зак, Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – № 1. – С. 30–45.
14. Шабанова Е. В. Использование спектрометра Колибри-2 для определения Na, K, Li и Rb в геохимических объектах / Е. В. Шабанова, А. А. Зак, Г. А. Погудина, И. М. Хмелевская, В. И. Меньшиков // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81. – Ч. II. – № 1. – С. 98 – 104.



УДК 543.427.4 : УДК 550.46

А. А. Нуждаев<sup>^1</sup>**ПОВЕДЕНИЕ РТУТИ НА ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЯХ  
КАМБАЛЬНОГО ХРЕБТА (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)**

**Аннотация.** В работе приведены данные о концентрациях ртути, полученные в ходе изучения термальных полей Камбального вулканического хребта (Южная Камчатка), и показаны изменения концентрации ртути, обнаруженные после извержения Камбального вулкана.

**Ключевые слова:** геохимия ртути, гидротермальная система, Камбальный хребет, Южная Камчатка.

**Об авторе:**

<sup>^1</sup>Научный сотрудник, Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, [envi@kscnet.ru](mailto:envi@kscnet.ru).

A. A. Nuzhdaev

**BEHAVIOR OF MERCURY ON THERMAL FIELDS OF THE  
KAMBALNY RIDGE (SOUTH KAMCHATKA)**

**Abstract.** The paper presents data on mercury concentrations obtained during the study of the thermal fields of the Kambalny volcanic ridge (South Kamchatka) and shows the changes in mercury concentration detected after the eruption of the Cumulus volcano.

**Key words:** geochemistry of mercury, hydrothermal system, Kambalny Range, South Kamchatka.

**Введение**

Камбальный вулканический хребет представляет собой группу сильно эродированных разновозрастных (от плейстоцена до голоцена) вулканических построек вытянутых в субмеридиональном направлении [1, 2]. В южной части хребта замыкает действующий вулкан Камбальный, последнее извержение которого произошло в марте-апреле 2017 г. [7, 3]. Гидротермальная активность представлена на поверхности тремя крупными группами гидротермальных полей. Однако проявления гидротермальной активности в виде отдельных котлов и паровых струй наблюдаются практически по всей площади Камбального хребта [2].

В связи с труднодоступностью данного района, работы проводились только на некоторых термальных полях: Южно-Камбальное Центральное термальное поле локализовано в кольцевой структуре диаметром 500-600 м, представляющей собой кратер верхнечетвертичного андезитового вулкана [10]. Разгружающиеся здесь термальные воды отличаются высокими содержаниями Au, редкощелочных элементов и низкими отношениями  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , что указывает на наличие глубинного флюида, участвующего в формировании терм. Гидротермально измененные породы и глины этого поля также характеризуются высокими концентрациями Au, Ag, Hg, щелочных металлов [10]. Южно-Камбальное Дальнее термальное поле является самым большим по площади термопроявление Камбального хребта. Располагается в верховьях р. Этамынк. Западная часть поля занимает глубоко врезанную долину ручья с выходами сухого пара на склонах и водными разгрузками в нижней (руслевой) части площадки. Восточная часть поля, расположенная на более высоких отметках, представляет собой

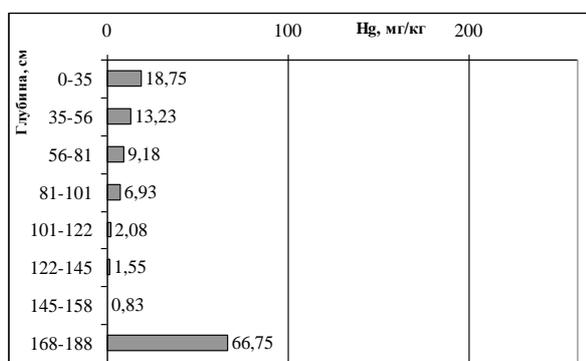
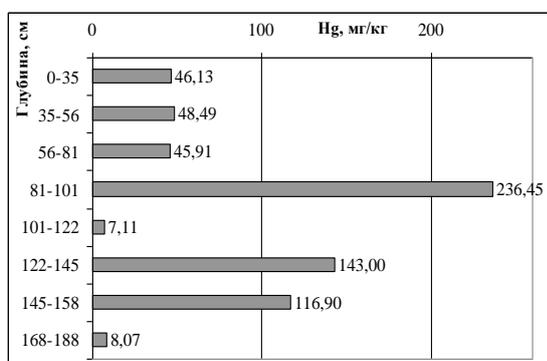
заболоченный участок с многочисленными термальными озерами. Юго-Восточный участок расположен в правом склоне ручья, для него так же характерна заболоченность. В целом данное поле отличается большим количеством воды на его поверхности в виде различных грязевых и водных котлов, термальных озер и прогретых обводненных участков. *Северо-Камбальное термальное поле* представлено серией разгрузок в северной части хребта, в верховьях р. Трудного с основной наиболее крупной разгрузкой представленной паровыми струями и парящими участками, грязевыми и водными пульсирующими котлами [5]. В целом, все термальные поля Камбального хребта имеют схожие показатели по выносу тепла и по газовому составу, а проведенные расчеты, говорят, что температуры в недрах питающих данные разгрузки достигают 250 °С [2].

### 1. Фактический материал

В рамках работ лаборатории геотермии Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН проводилось опробование различных сред на определение концентраций ртути. Отбор образцов (гидротермальных глин, термальных вод, пароконденсатов и поровых растворов) и пробоподготовка выполнена по стандартным методикам [8]. Аналитические исследования проведены в ИГХ СО РАН, г. Иркутск (атомно-абсорбционный метод). Отбор и консервирование водных проб и паро-газовой фазы выполнены согласно методике, разработанной в ИГХ СО РАН.

### 2. Гидротермальные глины

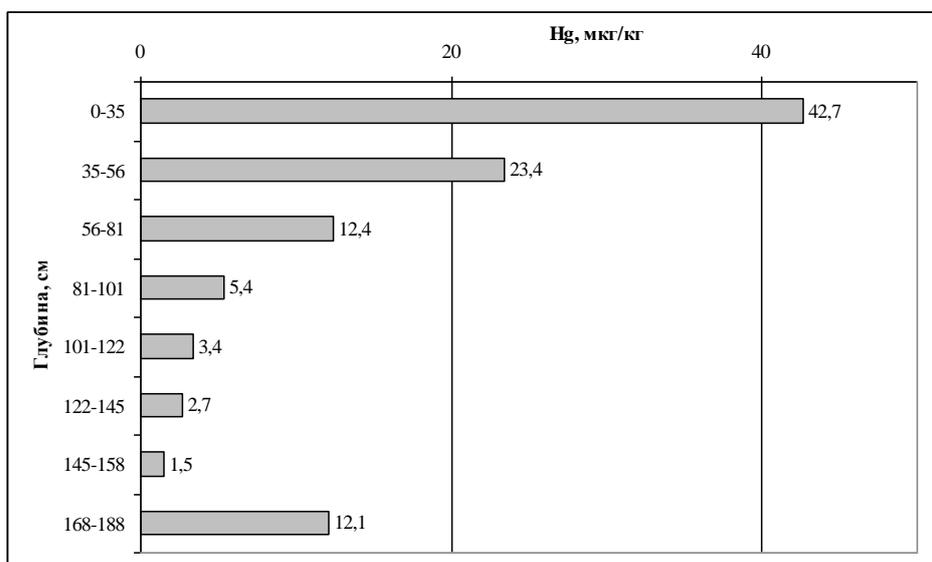
Наибольшими значениями концентраций ртути, среди изученных гидротермальных глин Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального района, характеризуются глины термальных полей Камбального вулканического хребта. Из-за своей удаленности и труднодоступности на площади Южно-Камбального Дальнего и Южно-Камбального Центрального термальных полей было пройдено только по одному шурфу, однако и этого достаточно, чтобы говорить о существенном отличии в концентрациях ртути в гидротермальных глинах Камбального хребта по сравнению с глинами Паужетской и Кошелевской гидротермальных систем [6, 9]. В глинах Южно-Камбального Дальнего термального поля, среднее содержание ртути находится на уровне 14,9 мг/кг, наблюдается постепенное уменьшение концентраций ртути к основанию разреза от 18,7 мг/кг до 0,83 мг/кг и на забое – резкое увеличение до 66,7 мг/кг (рис. 1а). Содержание ртути в глинах Южно-Камбального Центрального термального поля является максимальным из проанализированных. Концентрации ртути находятся в широком интервале значений от 7,1 до 236,4 мг/кг, среднее значение 81,5 мг/кг (рис. 1б). Таким образом, можно говорить, что весь разрез гидротермальных глин обогащен ртутью и никаких явных закономерностей, в отличии от Паужетских и Кошелевских термальных полей [9], в разрезе не наблюдается.



**Рис. 1. Диаграммы значений концентраций ртути в разрезах гидротермальных глин на термальных полях Камбального вулканического хребта (а - Южно-Камбальное Центральное; б – Южно-Камбальное Дальнее)**

### 3. Поровые растворы гидротермальных глин

Поровые воды микрокапиллярных пор – среда, в которой наиболее интенсивно протекают процессы, определяющие массообмен между водной и твердой фазами горных пород. Поровые растворы опробовались в глинистой толще из шурфа, пройденного на Южно-Камбальном Дальнем термальном поле. Концентрации ртути находятся в пределах 42,7 – 1,5 мкг/кг, среднее значение 12,95 мкг/л (рис. 2). Среди всех рассматриваемых водных проб данная среда является наиболее обогащенной ртутью, при этом по разрезу просматривается тенденция к увеличению концентраций в приповерхностных слоях.



**Рис. 2. Диаграмма концентраций ртути в разрезе гидротермальных глин на площади Южно-Камбального Дальнего термального поля**

### 4. Термальные воды

Природные воды на площади Камбального хребта опробовались, в разные годы, на трех термальных полях - Южно-Камбальном Дальнем и Южно-Камбальном Центральном и Северо-Камбальном. Воды со всех трех термальных полей отличаются несколько более высокими концентрациями ртути в сравнении с другими рассмотренными нами термальными полями [4]. В воде Северо-Камбального поля концентрации ртути несколько ниже и находятся в интервале 0,01-0,28 мкг/л, среднее значение 0,11 мкг/л. В воде Южно-Камбального Центрального поля концентрации ртути составляют 0,1-1,14 мкг/л, среднее значение – 0,61 мкг/л. Максимальные концентрации ртути были определены в водах Южно-Камбального Дальнего термального поля, здесь Hg в пределах 0,24-3,52 мкг/л, со средним значением 0,70 мкг/л. Как и в водах Кошелевских термальных полей [4], в водах термальных полей Камбального хребта максимальные концентрации ртути были обнаружены в пробах из горячих пульсирующих (газонасыщенных) водных котлов. При сравнении концентраций ртути в термальных водах с площади термальных полей Камбального хребта, отобранных до и после извержения Камбального вулкана, каких-либо значимых изменений в концентрациях ртути в воде обнаружено не было.

## 5. Пароконденсат

Опробование парогазовых струй проводилось на трех термальных полях Камбального вулканического хребта, опробовались струи на площади Северо-Камбального, Южно-Камбального Центрального и Южно-Камбального Дальнего термальных полей. Опробование проводилось в течение нескольких лет до извержения вулкана Камбальный и после него. Опробовались все наиболее крупные парогазовые струи. Работы на Южно-Камбальном Дальнем термальном поле проводились в 2012 году, было опробовано 13 парогазовых струй. Концентрации ртути, полученные из парогазовых струй данного поля, находятся в интервале 5,3 – 25,3 мкг/л, со средним значением 13,5 мкг/л. Концентрации ртути на Южно-Камбальном Центральном термальном поле проводилось в 2017 г, показало концентрации ртути в интервале 8,9 – 29,2 мкг/л, среднее значение 16,8 мкг/л. Северо-Камбальное термальное поле – единственное поле Камбального хребта, где удалось провести опробование парогазовых струй до и после извержения 2017 года. В пробах, отобранных в 2012 году, концентрации ртути были определены в интервале 2,8-4,9 мкг/л, среднее значение – 3,5 мкг/л. При опробовании 2017 г, которое производилось в тех же точках, концентрации ртути находились в интервале 4,5 – 18,7 мкг/л со средним значением 13,4 мкг/л. Таким образом, было зафиксировано увеличение концентрации ртути, произошедшее после извержения Камбального вулкана.

### Заключение

Приведенные данные говорят о том, что гидротермальная система Камбального хребта является мощным современным источником поступления и накопления ртути. Основным агентом, доставляющим ртуть к дневной поверхности ртути, являются гидротермальные растворы, находящиеся в парогазовом состоянии. На это указывают и повышенные концентрации ртути в водных котлах с парогазовыми струями, и резкое увеличение концентраций ртути в парогазовых струях, произошедшее после извержения Камбального вулкана в 2017 г. Кроме того, зафиксированное увеличение концентрации ртути в гидротермальных растворах, произошедшее после извержения Камбального вулкана, может подтверждать предположение о связи термопроявлений Камбального хребта с современным вулканизмом.

### Библиографический список

1. Белоусов В. И. Геология геотермальных полей / В. И. Белоусов. – М. : Наука, 1978. – 176 с.
2. Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки / под. ред. В. М. Сутрובה. – Владивосток : ДВНЦ АН СССР, 1976. – 282 с.
3. Гирина О. А. Извержение вулкана Камбальный в 2017 г / О. А. Гирина, Д. В. Мельников, А. Г. Маневич, А. А. Нуждаев // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2017. – Т. 14. – № 2. – С. 263-267.
4. Нуждаев А. А. Особенности поведения ртути в зоне гипергенеза Нижне-Кошелевской геотермальной системы (Южная Камчатка) / А. А. Нуждаев, С. Н. Рычагов // Материалы региональной научной конференции «Вулканизм и связанные с ним процессы», посвящённой Дню вулканолога, 2014. – С. 299-305.
5. Огородова А. С. Отчет по теме: Рассеянные элементы в современных гидротермально-измененных породах и минералах на примере термального поля II группы Южно-Камбальных паровых струй и Паужетских гидротерм / А. С. Огородова. – П-К : Институт вулканологии, 1971.
6. Рычагов С. Н. Поведение ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений (Южная Камчатка) / С. Н. Рычагов, А. А. Нуждаев, И. И. Степанов // Геохимия. – 2009. – № 5. – С. 533–542.
7. Рычагов С. Н. Состав пепла вулкана Камбальный (извержение 2017 г.) / С. Н. Рычагов, Е. И. Сандиминова, А. В. Сергеева, И. А. Нуждаев // Вестник КРАУНЦ, Науки о Земле. – 2017. – № 4. – Вып. 36. – С. 13–27.
8. Рычагов С. Н. Гидротермальная система вулкана Баранского, о-в Итуруп : особенности поведения ртути в недрах / С. Н. Рычагов, И. И. Степанов // Вулканология и сейсмология. – 1994. – № 2. – С. 41–52.
9. Рычагов С. Н. Ртуть как индикатор современной рудообразующей газо-гидротермальной системы (Камчатка) / С. Н. Рычагов, И. И. Степанов, А. А. Нуждаев // Геохимия. – 2014. – № 2. – С. 145–157.

10. Структура гидротермальной системы / С. Н. Рычагов, Н. С. Жатнуев, А. Д. Коробов и др.; под. ред. В. И. Белоусов, И. С. Ломоносов. – М. : Наука, 1993. – 298 с.



УДК 551.7.022 : 551.736 : 552.578.3(470.41)

*М. А. Паймухин<sup>1</sup>, И. П. Зинатуллина<sup>2</sup>*

## ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ЛИТОТИПОВ БАЖЕНИТОВ ТЕВЛИНСКО-РУССКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Аннотация.** *Исследовался элементный и минеральный состав отложений баженовской свиты Западной Сибири на примере Тевлинско-Русскинского месторождения, а также определялась принадлежность пород к двум характерным для бажена разрезам: «нормальный» и «аномальный». Для этого были проведены детальные литолого-минералогические исследования, включающие гранулометрический анализ, метод растровой электронной микроскопии и атомно-эмиссионный спектральный анализ.*

**Ключевые слова:** *баженовская свита, Западная Сибирь, битуминозные сланцы*

### Об авторах:

<sup>1</sup>Магистр второго года обучения, студент, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, г. Казань, [misha-p-94@yandex.ru](mailto:misha-p-94@yandex.ru)

<sup>2</sup>Кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, г. Казань, [izinatul@yandex.ru](mailto:izinatul@yandex.ru)

*М. А. Paymukhin, I. P. Zinatullina*

## MATERIAL COMPOSITION OF LITHOTYPES BAGENITS OF FIELD TEVLINSKO-RUSSKINSKOE

**Abstract.** *In the submission considered by the elemental and mineral composition of the sediments of the Bazhenov formation of Western Siberia, and also determined the identity of a species to two characteristic Bagen sections: "normal" and "abnormal". This was accomplished through detailed lithological and mineralogical studies, including particle size analysis, the description of thin sections, the method of scanning electron microscopy and atomic-emission spectral analysis.*

**Key words:** *Bagen formation, West Siberia, bituminous shales*

### Введение

Баженовская свита, находящаяся в Западной Сибири, с момента своего открытия в середине XX века, активно привлекает внимание, как геологов, так и рядовых граждан.

Гипотеза образования баженовской свиты следующая: 145 миллионов лет назад, при окончании юрской системы, на территории современной Западной Сибири находилось тёплое глубоководное море, населенное фауной. Временами из соседнего арктического бассейна проникали холодные течения, несшие гибель многим теплолюбивым организмам. Впоследствии на дне моря отлагались слои, преимущественно глинистые илы, обогащённые органикой, которые претерпевали изменения с увеличением глубины: вследствие воздействия дав-

ления и температуры образовывалась протонефть. Таким образом, в результате химической деструкции происходил переход органического вещества из твёрдого в жидкое и газообразное состояние. В глинистых илах образовалось поровое пространство, в котором скапливались углеводороды. При дальнейшем погружении отложений до глубины около трёх километров, протонефть преобразовывалась в обычную, а глины преобразовывались в аргиллиты.

Помимо этого, иловые воды были заражены сероводородом вследствие разложения органического вещества, а на отдельных участках сохранились условия для образования железа. Об этом свидетельствуют включения пирита, которые неоднократно встречаются в аргиллитах баженовской свиты [1].

Также существует «аномальный» разрез баженовской свиты, наиболее широко распространённый на севере лицензионного участка Тевлинско-Русскинского месторождения. Отложения «аномального» разреза баженовской свиты представляют собой переслаивание алевролитов серых среднезернистых в основной массе аргиллитов битуминозных, черных, мелкозернистых. Существует несколько гипотез образования «аномального» разреза баженовской свиты, но самой распространённой является подводно-оползневая модель [2]. Данное разделение разрезов необходимо при анализе результатов исследований пород баженовской свиты.

## 1. Макроскопическое описание образцов

Для визуального описания образцов были отобраны два наиболее представительных образца.

Образец № 1, черный битуминозный мелкозернистый аргиллит, «классический» представитель баженовской свиты, на 80% пласт состоит из этого литотипа (рис. 1).

Образец № 2, представлен переслаиванием тёмно-серых битуминозных аргиллитов в основной массе серо-зелёных алевролитов, мелкозернистых, наблюдается текстура пластичной деформации за счёт оползания. Данный образец из «аномального» разреза баженовской свиты и наиболее точно отражает гипотезу подводно-оползневой модели (рис. 2).

## 2. Результаты гранулометрического анализа

Для определения гранулометрического состава было проанализировано 119 образцов, поднятых из 7 скважин, относящихся к баженовской свите, согласно камеральному описанию керна. Исследования проводились в «Центре исследования керна и пластовых флюидов» ООО «Лукойл - Инжиниринг» в г. Когалым. Исследование образцов позволило выделить две группы: с преимущественно глинистой фракцией (97 образцов, 81% от всех отобранных пород), и преимущественно алевритовой фракцией (22 образца, 19% от общего числа). Каждая из групп, в свою очередь, подразделя-

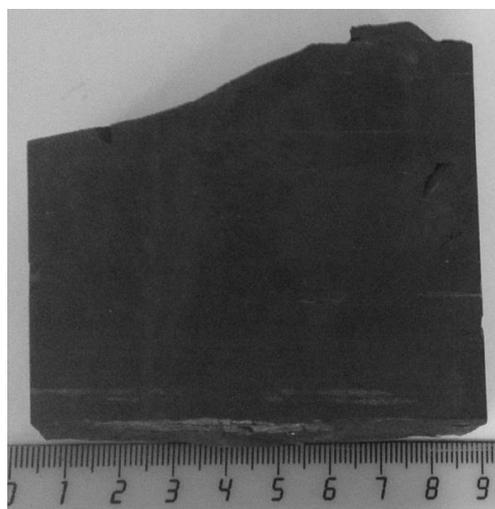


Рис. 1. Фото образца 1, скв. 1874

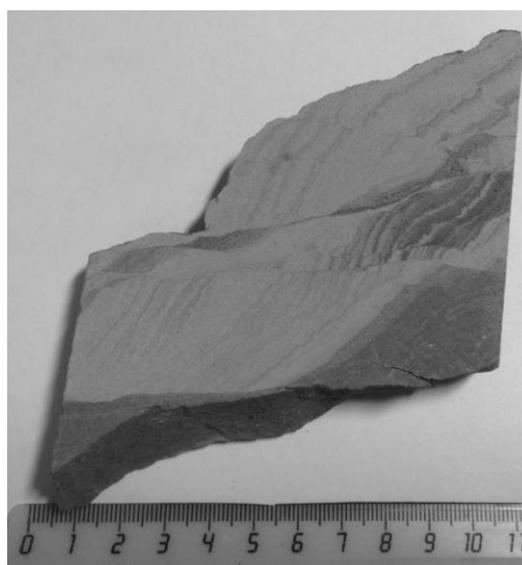


Рис. 2. Фото образца 2, скв. 9847

ется на два литотипа, в зависимости от размеров зёрен (рис. 3). Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что большая часть образцов (81%), содержащих подавляющее количество зёрен глинистой фракций, являются аргиллитами и принадлежат к «нормальному» разрезу баженовской свиты. Оставшиеся 19% образцов с алевритовой фракцией являются алевролитами крупно-мелкозернистыми и алевролитами мелко-крупнозернистыми из «аномального» разреза баженовской свиты.

Следовательно, изучаемые глинистые породы состоят из двух литотипов: первый, с преобладающими зёрнами крупной глинистой фракции (56 образцов, 47%), средние значения содержания зёрен показаны на следующей гистограмме с прилегающей кумулятивной кривой, отражающей накопленные части встречаемых фракций (рис. 4).

Ко второму литотипу глинистых пород относится 41 образец (34% от всех рассматриваемых образцов), в котором преобладает содержание мелкой глинистой фракции (рис. 5).



Рис. 3. Принадлежность процентного содержания образцов к наиболее распространённым фракциям

На кумулятивных кривых обоих графиков, видно, что аргиллиты слагающие баженовскую свиту, состоят в среднем из 99,25% зёрен глинистой фракции, о чем свидетельствуют палеодинамические условия образования этих пород.

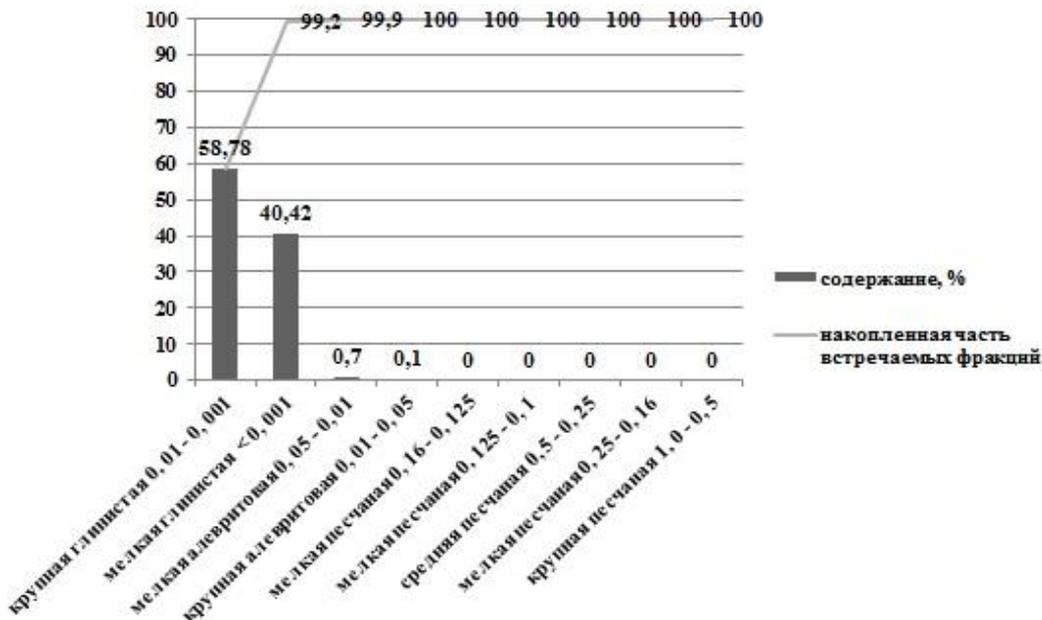


Рис. 4. Гистограмма и кумулятивная кривая усредненных значений образцов с преобладающей крупной глинистой фракцией

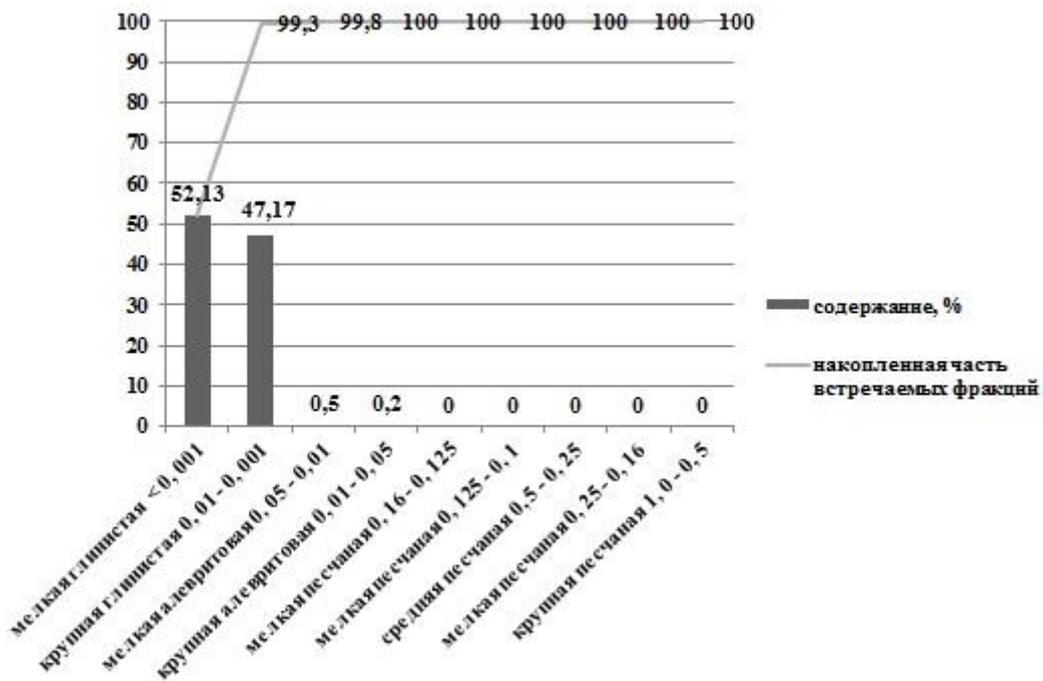


Рис. 5. Гистограмма и кумулятивная кривая усредненных значений образцов с преобладающей мелкой глинистой фракцией

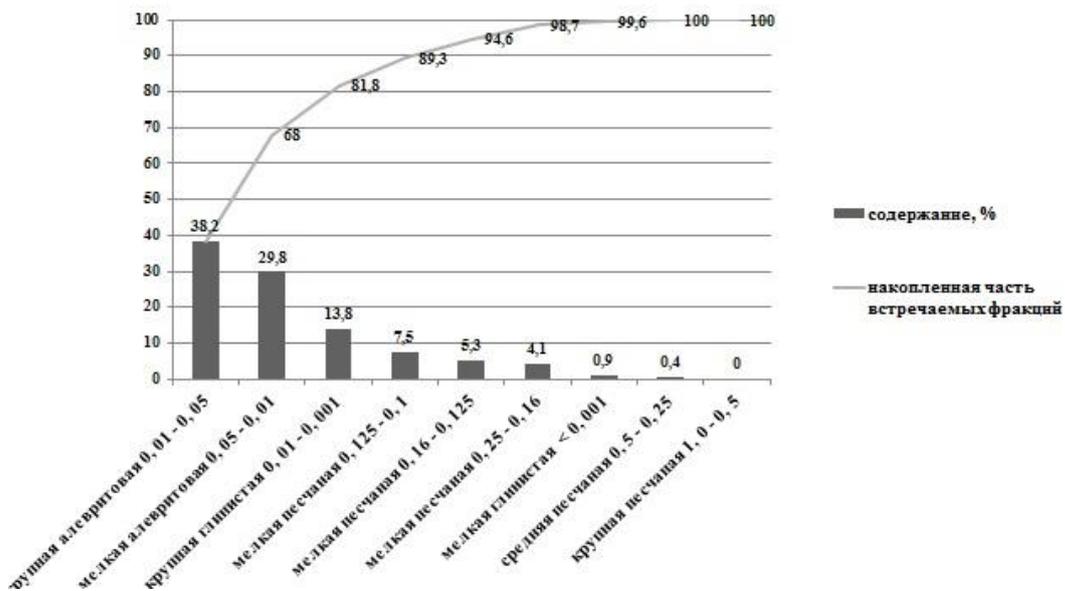


Рис. 6. Гистограмма и кумулятивная кривая усредненных значений образцов с преобладающей крупной алевритовой фракцией

Алевритовая группа пород, в свою очередь, состоит из двух литотипов: первого, представленного породами с преимущественно крупной алевритовой фракцией, в количестве 15 образцов, что составляет 13% от всех отобранных образцов (рис. 6).

Ко второму литотипу относятся породы с подавляющей мелкой алевритовой фракцией, в количестве 7 образцов, составляющих 6% от общего количества (рис. 7).

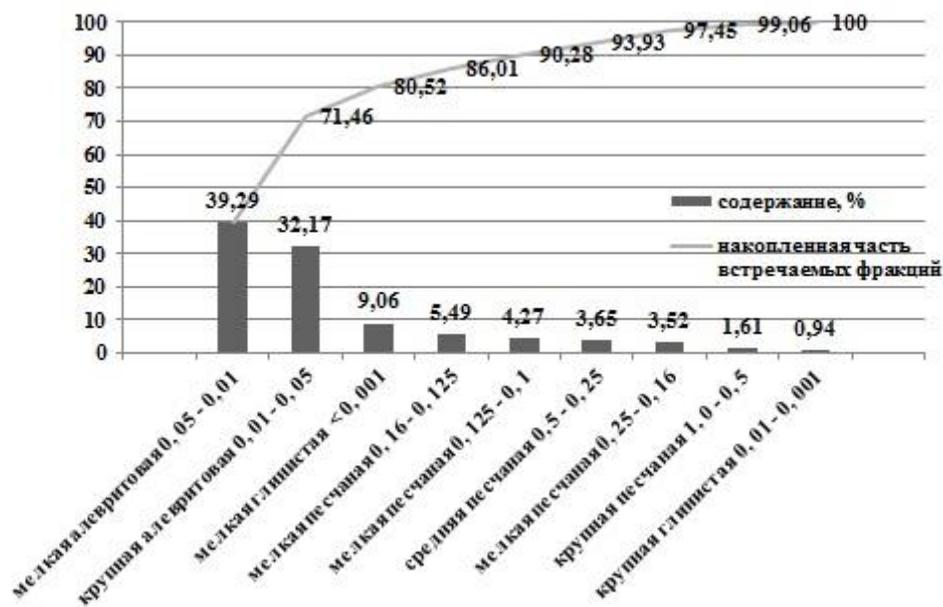


Рис. 7. Гистограмма и кумулятивная кривая усредненных значений образцов с преобладающей мелкой алевритовой фракцией

Данные гистограммы и кумулятивные кривые позволяют нам классифицировать данные образцы как алевролиты крупно-мелкозернистые и алевролиты мелко-крупнозернистые; их нахождение в разрезе баженовской свиты можно объяснить вышеупомянутой гипотезой о подводно-оползневой модели [4]. Поэтому, наличие алевритовых литотипов прослеживается среди аргиллитов. Таким образом, анализ гранулометрического состава так же подтверждает наличие «нормального» и «аномального» разрезов баженовской свиты.

### 3. Микроскопическое описание пород

Для проведения микроскопического описания пород «нормального» разреза баженовской свиты было изготовлено и исследовано 7 шлифов. Наиболее представительным является шлиф образца 5 микроскопическое описание которого выявило, что это битуминозный слоистый аргиллит, сложенный кварцем, слюдами биотита и мусковита, также в центральной части шлифа наблюдаются остатки органического вещества, предположительно защитного покрытия животного. В порах наблюдается битум (Рис. 8).

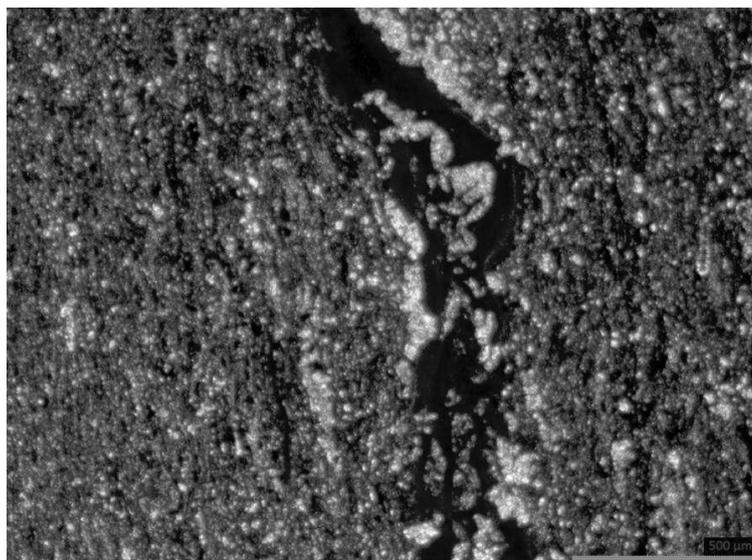


Рис. 8. Фотография шлифа образца 5

### 4. Результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа

Для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа было отобрано 15 образцов, 11 из «нормального» разреза, и 4 из «аномального». Исследования образцов из обоих

разрезов выявили наличие в образцах металлов, таких как серебро, никель, свинец, таллий, ванадий, иттрий и иттербий. Вышеперечисленные элементы связаны с органическим веществом (табл. 1).

Таблица 1

**Металлы, связанные с органическим веществом**

| образец | Ag     | Ni     | Pb     | Tl      | V      | Y      | Yb      |
|---------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|
| 3       | 0.0002 | 0.0037 | 0.0003 | 0.00001 | 0.0158 | 0.0019 | 0.00007 |
| 9       | 0.0003 | 0.0113 | 0.0278 | 0.00002 | 0.0523 | 0.0023 | 0.00015 |

Следующая группа металлов (барий, медь, марганец, молибден, кобальт) связана с карбонатным веществом. Это прежде всего многочисленные остатки раковин организмов, обитавших в бассейне осадконакопления (табл. 2).

Таблица 2

**Металлы, связанные с карбонатным веществом**

| образец | Ba     | Cu     | Mn     | Mo     | Co     |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 3       | 0.0531 | 0.0089 | 0.0067 | 0.0009 | 0.0016 |
| 9       | 0.0782 | 0.0191 | 0.0108 | 0.0015 | 0.0026 |

Анализ данных атомно-эмиссионного спектрального анализа определил, что содержание металлов в породах «нормального» разреза баженовской свиты выше, чем в образцах с «аномального» разреза, это связано с большим количеством органического вещества, находящегося в битуминозных аргиллитах [3].

**Выводы**

1. В Баженовской свите выделяются два типа разрезов: «аномальный» и «нормальный», об этом свидетельствуют результаты определения гранулометрического состава, а также визуальное описание образцов.
2. Микроскопическое описание пород «нормального» разреза выявили содержание органического вещества, породы сложены кварцем, биотитом, мусковитом, а поры заполнены битумом.
3. Спектральный анализ показал наличие многочисленных металлов, отличающихся по количественному содержанию, в зависимости от типа разреза баженовской свиты.

**Библиографический список**

1. Трофимук А. А. Баженовская свита – уникальный природный резервуар нефти / А. А. Трофимук, Ю. Н. Карогодин // Наука и технологии – науч. - метод. журн. – 2008. - №5. – С. 10 - 13.
2. <http://www.mygeos.com/2009/11/24/bazhenovska-svita—gubka-s-neftyu>
3. Ушатинский И. Н. Состав и микроэлементы пород баженовской свиты и вмещающих глин / И. Н. Ушатинский // Ассоциация микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири: сборник научных трудов – Новосибирск, 1984. – С.21 - 30.
4. Зинатуллина И. П. Корреляция живецких отложений на юго-востоке Татарстана // БЮЛ. МОСК. О-ВА ИСПЫТАТЕЛЕЙ ПРИРОДЫ ОТД. ГЕОЛ. – Москва, 2016. Т. 91, ВЫП. 6. С. 36-40.



УДК 549:53:553.32

*Н. А. Пальчик<sup>1</sup>, Л. И. Разворотнева<sup>2</sup>, Т. Н. Мороз<sup>3</sup>,  
Л. В. Мирошниченко<sup>4</sup> В. П. Артамонов<sup>5</sup>*

## ДИФРАКТОМЕТРИЯ И ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ КАК СОРБЕНТОВ\*

**Аннотация.** Методами дифрактометрии и инфракрасной спектроскопии изучена сорбция уранил ионов природными и синтетическими слоистыми силикатами. Изменения некоторых структурных параметров исследуемых объектов после взаимодействия с крупным и высокозарядным комплексом уранил-иона обусловлены частичным внедрением уранила в межслоевое пространство структуры смектита в одном случае, и развороте тетраэдров тетраэдрической сетки, а также деформацией октаэдров в октаэдрическом слое – во втором.

**Ключевые слова:** Li смектит, нонтронит, уранил-ион, изменения структурных параметров, дифрактометрия, инфракрасная спектроскопия.

### Об авторах:

<sup>^1</sup>Кандидат геол.-мин. наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, [nadezhda@igm.nsc.ru](mailto:nadezhda@igm.nsc.ru).

<sup>^2</sup>Кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, [rasvorot@igm.nsc.ru](mailto:rasvorot@igm.nsc.ru).

<sup>^3</sup>Научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, [toroz@igm.nsc.ru](mailto:toroz@igm.nsc.ru).

<sup>^4</sup>Научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, [lv\\_mirosh@igm.nsc.ru](mailto:lv_mirosh@igm.nsc.ru).

<sup>^5</sup>Студент геофака НГУ, лаборант, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, [varprobass@gmail.com](mailto:varprobass@gmail.com).

*N. A. Palchik, L. I. Razvorotneva, T. N. Moroz, L. V. Miroshnichenko,  
V. P. Artamonov*

## X-RAY DIFFRACTION AND INFRARED SPECTROSCOPY OF CLAY MINERALS AS SORBENTS

**Abstract.** Methods of X-ray diffraction and infrared spectroscopy used for studying sorption of uranyl ions by the natural and synthetic layer silicates. Changes in some structural parameters of the investigated objects after interaction with a large and highly charged uranium ion complex are due to two processes. The partial introduction of uranyl ions into the interlayer space of the smectite structure in one case, and the rotation of tetrahedra of the tetrahedral grid, as well as deformation of octahedra in the octahedral layer - in the second.

**Keywords:** Li smectite, nontronite, uranyl ion, structural parameter changes, X-ray diffraction, infrared spectroscopy.

### Введение

Для защиты окружающей среды от неконтролируемой миграции радионуклидов в последние годы все активнее используются природные геохимические барьеры [1]. В качестве материалов для создания барьеров чаще всего используются глинистые минералы (смектиты, каолинит, иллиты и др.) и торфа. Смектиты – группа глинистых минералов, особенностью которых является способность к активным сорбционным свойствам, ионному обмену, а также внутрикристаллическому набуханию органическими молекулами. Характер этих взаимодействий определяется структурой и природой поверхности смектитов, которая, в свою очередь, обусловлена условиями их кристаллизации, состава и кристаллического строения си-

\* Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-0017.

ликатных слоев. Особенностью этих минералов является возможность изоморфных замещений двух- и трехвалентных катионов в октаэдрах и четырехвалентного кремния в тетраэдрах на трехвалентные катионы алюминия и железа, т.е. практически по всем кристаллографическим позициям, т.о. создавая в алюмосиликатном слое дефицит положительных зарядов, который компенсируется межслоевыми катионами. Ионообменные и сорбционные свойства этих минералов зависят и от катионов в межслоевом пространстве – их размера, заряда, координационного числа, строения внешних электронных оболочек и т.д. [2]. Кристаллохимические особенности литиевых слоистых силикатов и их свойства привлекают внимание научного сообщества более полувека [3], но не всегда ясно, какие изменения случаются в этих структурах и как меняются свойства соединений при вхождении одновалентного лития в решетку кристаллов. Авторами [4] было показано, что в смектитах при внедрении лития даже частично в позиции катионов межслоевого пространства и/или октаэдров происходит изменение отрицательно заряда основного слоя, что сопровождается изменением свойств минерала, например, проявление гидрофобных свойств и затрагивает механизм сорбции алкиламмониевых катионов в месте межслоевого пространства.

## 1. Методы

Для исследования выбраны образцы минералов группы смектита (Ge99-43), отобранные со склона подводного вулкана Обручева, расположенного в районе Курильской островной дуги, которые имели явные признаки гидротермальных изменений [5]. Другие - подняты со дна Тихого океана в районе выходов рудоносных гидротерм (обр. 930/10), где изучалась обстановка вокруг термальных источников. Эти смектиты представлены высокожелезистыми нонтронитами, в структурах которых практически все октаэдрические позиции  $Mg^{2+}$  и/или  $Al^{3+}$  замещены на  $Fe^{2+}$  и/или  $Fe^{3+}$ , а также, в тетраэдрических сетках  $Si^{4+}$  частично замещен на  $Fe^{3+}$ . Синтетические аналоги минералов группы смектита представлены литий содержащими фтористыми соединениями, которые были получены в автоклавах при разных температурах и давлениях.

Исходные и насыщенные ураниловым комплексом ( $UO_2^{2+}$ ) синтетические и природные смектиты и их структурные преобразования при насыщении органическими жидкостями с последующей температурной обработкой (при  $550^{\circ}C$ ) анализировались методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на порошковом дифрактометре ARL X'TRA фирмы «Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL», Швейцария, излучение  $CuK_{\alpha}$ . Дифракционные картины отсканированы в интервале углов  $2\theta$  от  $2^{\circ}$  до  $64^{\circ}$ , с шагом  $0.02^{\circ}$ , время сканирования в точке – 3с. Выявление структурного состояния минеральных объектов проведены методом ИК-спектроскопии. ИК спектры записывались в диапазоне от  $370$  до  $4000\text{ см}^{-1}$  на Фурье-спектрометре VERTEX 70 FT IR фирмы Брукер в режиме поглощения со спектральным разрешением  $2\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовились методом прессования таблеток с KBr.

Эксперименты по сорбции уранила выбранными объектами проводились из азотнокислых растворов урана  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  в зоне водных содержаний уранила  $2.4 \cdot 10^{-4}$  грамм на литр. Отношение вода: порода составляло 50:1, время сорбции от 30 минут при  $pH = 6.8$ . Процесс сорбции проводился с использованием магнитных мешалок. Разделение фаз после сорбции проводилось центрифугированием при 15 тыс. оборотов в минуту. Ранее было установлено, что слоистые силикаты сохраняют сорбционную способность в отношении урана в достаточно широком диапазоне  $pH$  от 4 до 9, что охватывает подавляющее большинство кислотности природных вод [6] и показано, что основная сорбция уранила природными смектитами происходит на их поверхности.

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

## 2. Результаты и обсуждение

Значимый вклад в понимание механизма иммобилизации урана сорбентами вносят исследования роли поверхностных дефектов структуры. Это особенно важно учитывать при изучении ландшафтной миграции урана, где под действием различных природных факторов происходит не только измельчение минералов-сорбентов со значительным увеличением удельной поверхности, но и появление глубоких структурных нарушений [7, 8]. Ранее было показано, что нонтрониты серии Ge99 после напитки этиленгликолем теряют рефлекс  $d_{001}$ , т.е. не происходит его сдвига в сторону меньших углов, что является характерным свойством для всех смектитов [9, 10]. После напитки этиленгликолем образца 930/10 было обнаружено, что рефлекс  $d_{001} = 11.35 \text{ \AA}$  исходного минерала значительно уширился и весьма слабо проявился в области малых углов с приближенным значением  $d \sim 18.3 \text{ \AA}$  [11]. Можно предположить, что структурные особенности и свойства океанического образца близки к таковым из Охотского моря серии Ge99-43. Подобные структурные преобразования смектитов при внедрении органических молекул в межслоевое пространство обусловлены большим количеством структурных дефектов и малыми размерами блоков когерентного рассеяния, что отражается и на сорбционных способностях минералов.

После эксперимента по сорбции природным нонтронитом из Тихого океана (образец 930/10) крупного катионного комплекса уранила  $\text{UO}_2^{2+}$  было обнаружено, что рефлекс  $d_{001} = 11.35 \text{ \AA}$  исходного минерала сдвинулся в сторону меньших углов и раздвоился со значениями  $d = 12.76$  и  $11.73 \text{ \AA}$ . Такой сдвиг, вероятнее всего, обусловлен частичным внедрением уранила в межслоевое пространство структуры смектита в первом случае, и разворотом тетраэдров тетраэдрической сетки, а также деформацией октаэдров в октаэдрическом слое – во втором, в результате воздействия с крупным и высокозарядным комплексом уранила. Таким образом, образовались две фазы: нонтронит урансодержащий и нонтронит с деформированным алюмосиликатным слоем, т.е. структурными полиэдрами. Присутствие двух фаз смектита после его взаимодействия с раствором соли урана подтверждается также раздвоением рефлекса 060 с небольшими изменениями параметра  $b = 9.108 \text{ \AA}$  в исходном образце и  $b = 9.102 \text{ \AA}$  и  $b = 9.132 \text{ \AA}$  после эксперимента. Уменьшение параметра  $b$  скорее всего обусловлено разворотом и деформацией структурных полиэдров, а увеличение – внедрением уранилового комплекса в структуру минерала.

Синтезированные слоистые Li содержащие силикаты после взаимодействия с раствором уранила также частично поглощают ураниловый комплекс в межслоевое пространство, но в большей степени происходит искажение структурных полиэдров. В результате чего в исходном образце 196а рефлекс  $d_{001} = 13.472 \text{ \AA}$  с относительной интенсивностью (I) 100 раздваивается на  $13.792 \text{ \AA}$  с  $I = 30$  и  $12.156 \text{ \AA}$  с  $I = 60$ , но параметр  $b = 9.084 \text{ \AA}$  остается практически неизменным, происходит лишь уширение рефлекса 060. Структурные преобразования в образце 198б практически идентичны вышеописанным, исходный рефлекс  $12.305 \text{ \AA}$  с  $I = 25$  делится на  $13.792 \text{ \AA}$  с  $I = 100$  и  $12.228 \text{ \AA}$  с  $I = 24$  (рис. 1, кривая 2), но с незначительным уменьшением параметра  $b$  от  $9.084 \text{ \AA}$  исходного до  $9.066 \text{ \AA}$ . Сравнивая относительные интенсивности всех выше перечисленных рефлексов, можно заключить, что в образце 198б происходит более активная сорбция  $\text{UO}_2^{2+}$

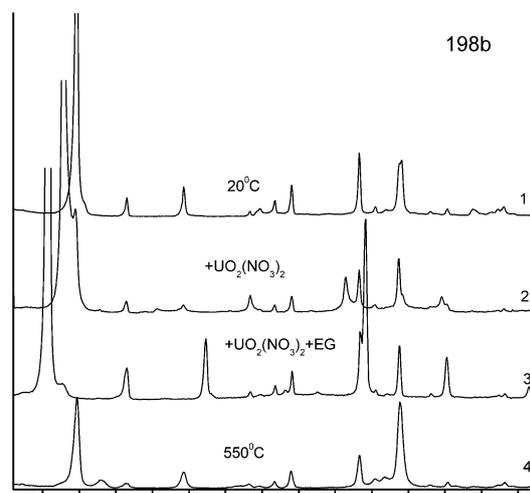
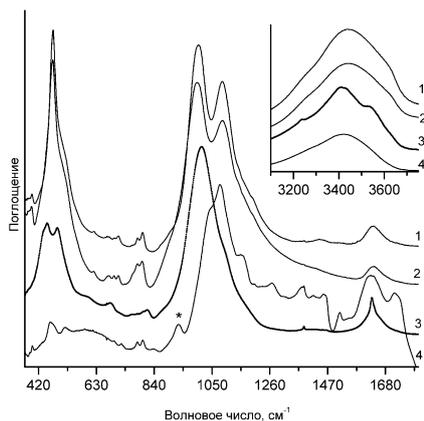


Рис. 1. Дифрактограммы синтетического образца 198в. 1 - исходный, 2 - обработанный  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3 -  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и этиленгликолем, 4 - отжженный при  $550^\circ\text{C}$

в межслоевое пространство, чем в 196а. Уменьшение *b* параметра в этом случае очевидно обусловлено деформацией структуры при взаимодействии с крупным высокозарядным комплексом  $UO_2^{2+}$ . Различие структурных преобразований в представленных синтетических слоистых силикатах при их взаимодействии с уранилом объясняется спецификой заполнения полиэдров – тетраэдров, октаэдров и межслоевого пространства. При напитке этиленгликолем и после отжига при 550<sup>0</sup>С эти синтетические литиевые соединения ведут себя подобно природным смектитам (рис. 1).

По данным ИК спектроскопии в исходных синтетических образцах присутствуют характеристические полосы поглощения смектита и слюды с примесью кварца (рис. 2, кривая 1) [15]. Природные образцы представлены высокожелезистыми смектитами - нонтронитами [12]



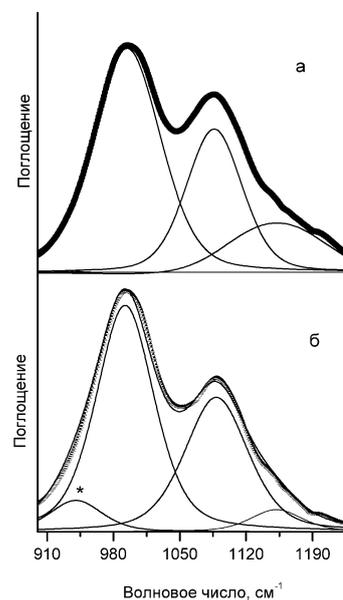
**Рис. 2. ИК спектры синтетического образца (1 - исходный) и обработанные  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ : синтетический (2), нонтронит Ge99-43 (3), мох (4)**

галькиты, мхи (рис. 1, кривая 4), где полоса уранил-иона не накладывается на полосу поглощения в ИК спектре исследуемого образца и проявляется явно.

Проведенные исследования позволяют заключить, что основными причинами связывания радионуклидов являются не только обменные процессы, но и образование поверхностных комплексов, которому способствуют высокая удельная поверхность смектитов и различные нарушения химических связей на поверхности частиц. В местах разрывов связей освобождаются валентности краевых катионов кислорода и ионов металла в результате чего возникают некомпенсированные парамагнитные центры с повышенной энергетикой, обеспечивая устойчивое связывание молекул радионуклидов [6]. Приведенные данные позволяют наметить пути модификации материалов геохимических барьеров в зависимости от нужд конкретных производств.

Авторы выражают глубокую благодарность сотруднику Тихоокеанского океанологического института им. В. И. Ильичева ДВО РАН, д.г.-м.н. А. Н. Деркачеву за предоставленные природные образцы и снс к.ф.-м.н. Т. Н. Григорьевой за обсуждение результатов. Инструментальные исследования проведены в «ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН».

(рис. 2, кривая 3). ИК спектры образцов, обработанных раствором с уранил-катионом ( $UO_2^{2+}$ ) показаны на рис. 2 (кривые 2-4). В синтетическом (кривые 1, 2) и природном смектитах (кривая 3), полоса, соответствующая колебанию  $UO_2^{2+} \sim 930 \text{ см}^{-1}$ , (на рисунках обозначена \*) перекрывается с колебанием SiOSi группы и проявляется в ее уширении. Определение ураниловой полосы в природных нонтронитах и синтетических силикатах требует разложения как исходного (рис. 3а), так и спектра обработанного образца (рис. 3б). ИК спектроскопия более наглядно демонстрирует взаимодействие и внедрение  $UO_2^{2+}$  в структуру таких сорбентов как оксиды [7, 8], гидро-



**Рис. 3. Разложение фрагмента ИК спектра образца 198b а - исходный, б - обработанный**

## Библиографический список

1. Ковалев В. П. Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду (геохимические барьеры на смектитовой основе) / В. П. Ковалев, С. В. Мельгунов, А. Н. Пузанков, В. П. Равевский – Новосибирск : Изд-во СО РАН. 1996. – 162 с.
2. Шаркина Э. В. Строение и свойства органоминеральных соединений / Э. В. Шаркина. – «Наукова думка», Киев, 1976. – 91 с.
3. Воловичева Н. А. Сорбционные свойства Li форм монтморилломитсодержащих глин: Автореферат диссертации канд.технических наук / Н. А. Воловичева. – Белгород : изд-во ГТУ им. В. Г. Шухова, 2009. – 147 с.
4. Trillo J. M. Sorption of Water Vapour by M-Montmorillonite (M = Na, Li, La) / J. M. Trillo, J. Poyato, M. M. Tobías and M. A. Castro // Clay Minerals. – 1990. – V. 25. – N 4. – P. 485–498.
5. Деркачев А. Н. Гидротермальные отложения как индикатор плиоцен-четвертичного вулканизма в центральной части Охотского моря / А. Н. Деркачев, Б. В. Баранов, Б. Я. Карп, Е. Н. Суховеев, Т. Н. Григорьева, Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз // Доклады РАН. – 2009. - Т. 426. – № 6. – С. 782–785.
6. Разворотнева Л. И. Физико-химическое моделирование процессов связывания и удержания радионуклидов на геохимических барьерах / Л. И. Разворотнева, А. Е. Богуславский, Л. Г. Гилянская, Т. Н. Григорьева // Материалы Всероссийской научной конференции «Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах». – 2014. – Новосибирск, ИНГГ СО РАН. – С. 570–576. <http://shakhov.igm.nsc.ru/pdf/>
7. Разворотнева Л. И. Физико-химические особенности аккумуляции уранил-иона на рутиле / Л. И. Разворотнева, Т. И. Маркович // Вестник ОНЗ РАН. – 2012. – № 4. NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG
8. Разворотнева Л. И. Сорбция урана на геохимических барьерах на основе торфов разного генезиса / Л. И. Разворотнева, А. Е. Богуславский, В. П. Ковалев // Экология промышленного производства. – 2007. – № 3. – С. 33–37.
9. Пальчик Н. А. Состав, структура, свойства высокожелезистых нонтронитов разного генезиса / Н. А. Пальчик, Т. Н. Григорьева, Т. Н. Мороз // Кристаллография. – 2013. – Т. 58. – № 2. – С. 275–300.
10. Пальчик Н. А. Кристаллохимический анализ природного глинистого вещества разного генезиса / Н. А. Пальчик, Т. Н. Григорьева, Т. Н. Мороз // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – С. 117–122.
11. Пальчик Н. А. Кристаллохимические особенности нонтронита из донных осадков Тихого океана / Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз, Т. Н. Григорьева, Н. К. Никандрова, Л. В. Мирошниченко // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 1. – С. 86–92.
12. Пальчик Н. А. Методы дифрактометрии, колебательной, Мессбауровской спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа для изучения слоистых минералов / Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз, Т. Н. Григорьева, П. А. Солотчин, Л. В. Мирошниченко // Вопросы Естествознания. – 2015. – № 2(6). – С. 57–63.



УДК 550.4.08

С. М. Пилюгин<sup>1</sup>, Е. Н. Козлова<sup>2</sup>

## ПОЛУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ СПЕКТРОВ АЗОТА В БИОТИТЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА \*

**Аннотация.** В работе детально описана методика определения легких элементов в минералах при помощи энергодисперсионного микроанализа. Установленными методами зафиксированы примеси азота в биотите из глиноземисто-железистых пород Архей Воронежского кристаллического массива.

**Ключевые слова:** энергодисперсионный анализ, азот, биотит, метаморфизм, Архей.

### Об авторах:

<sup>1</sup> Кандидат геолого-минералогических наук, доцент, ВГУ, Воронеж, [geoscience@yandex.ru](mailto:geoscience@yandex.ru).

<sup>2</sup> Аспирант, ВГУ, Воронеж.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (Проект №16-05-01044).

*S. M. Piliugin, E. N. Kozlova*

## OBTAINING QUALITATIVE SPECTRA OF NITROGEN IN BIOTITE BY X-RAY SPECTRAL MICROANALYSIS

**Abstract.** *In this work, a detailed description is given of the technique for determining light elements in minerals using energy-dispersive microanalysis. By established methods, impurities of nitrogen in biotite from alumina-ferruginous rocks of the Archean of the Voronezh crystalline massif are fixed.*

**Keywords:** *energy dispersive analysis, nitrogen, biotite, metamorphism, Archaean.*

Азот и продукты его переработки (аммоний  $\text{NH}_4^+$ , нитраты  $\text{NO}_3$ ), зафиксированные в метаморфических породах Архея, в настоящее время рассматриваются как свидетельства биогенного осадконакопления. Аммоний ( $\text{NH}_4^+$ ) имеет близкий к  $\text{K}^+$  ионный радиус (1,43 ангстрем и 1,33 ангстрем соответственно) и поэтому при метаморфизме может достаточно легко входить в кристаллическую решетку таких распространенных калий содержащих минералов, как слюды и полевые шпаты [1, 2].

Для проверки гипотезы участия азота в метаморфических процессах нами были приняты попытки его определения в биотитах из архейских глиноземисто-железистых пород Курско-Бесединского блока Воронежского кристаллического массива (ВКМ) (скважины 2844, 2845) методом энергодисперсионного микроанализа (JEOL 6380 LV, INCA -250, ВГУ).

Определение легких (Be, B, C, N, O и F) элементов в минералах представляет достаточно серьезную проблему: согласно закону Мозли [3], K-линии таких элементов имеют низкие энергии и большие длины волн, поэтому их установление требует особых условий, отличающихся некоторым образом от тех, при которых определяются "обычные" элементы.

К ним можно отнести:

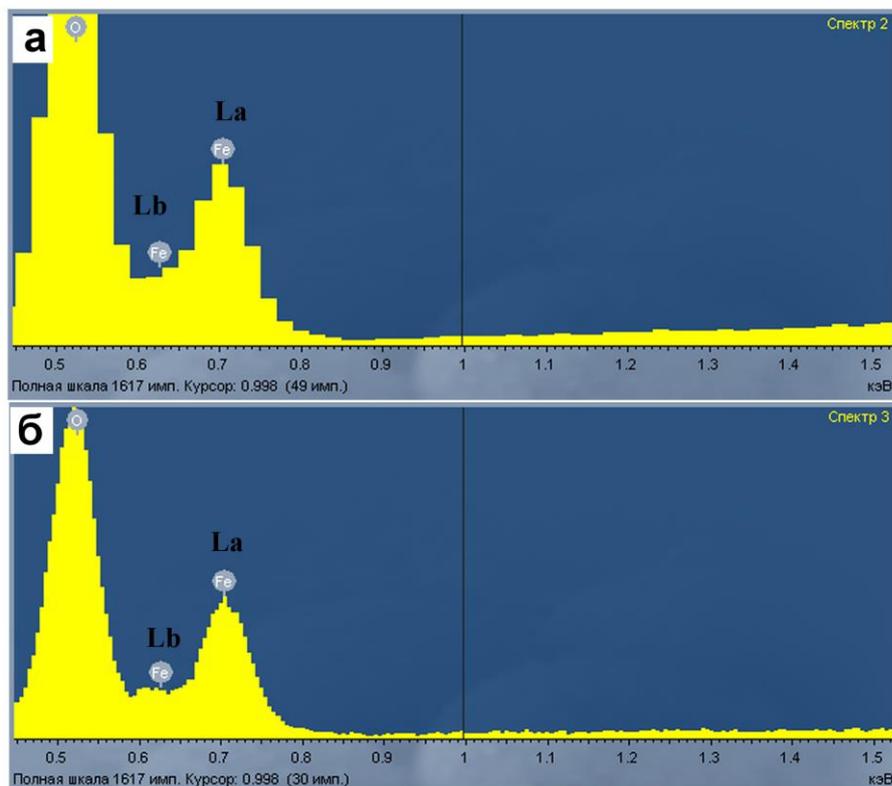
1) работу без проводящего покрытия (углеродных реплик). В точке взаимодействия электронного пучка с поверхностью образца образуется углеродный нагар, мешающий при определении легких элементов, за счет дополнительного поглощения в этом слое;

2) работу на низких (менее 10 кВ) ускоряющих напряжениях. Снижение ускоряющего напряжения ведет к уменьшению глубины проникновения электронов в образец и при этом снижается доля поглощения электронного излучения по направлению к детектору. Кроме того, низкие ускоряющие напряжения необходимы для съемки ненапыленных диэлектриков (горных пород);

3) изменение геометрии столика электронного микроскопа. Для увеличения доли поглощаемого детектором излучения в принципе рационально увеличивать угол наклона столика по отношению к детектору (угол выхода) до 50 град;

4) увеличение счетного времени (до 300 с.) и использование двухканальной обработки импульсов позволяет получить лучшее разрешение энергодисперсионных спектров (рис. 1);

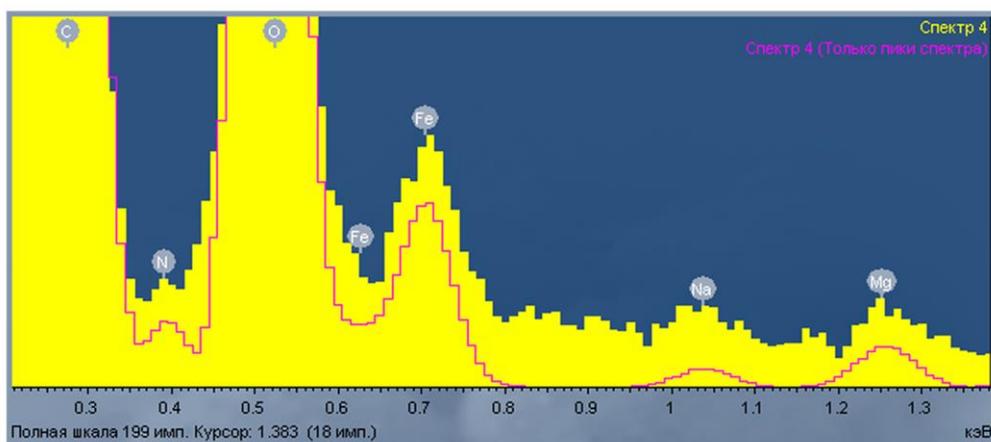
5) препарирование образца и тщательная очистка рабочей камеры микроскопа. Поверхность образца должна быть гладкой и плоской, поскольку поглощение электронного излучения сильно зависит от состояния и формы поверхности, а также угла ее наклона по сравнению с условиями определения "обычных" элементов. Чистая рабочая камера микроскопа и держатель образцов уменьшает вероятность вклада в энергодисперсионный спектр мнимых пиков.



**Рис. 1** Режим одноканальной (а) и двухканальной (б) обработки импульсов при энергодисперсионном анализе магнетита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Во втором случае идентифицируется линия Lb

Описанные выше методические приемы позволили установить примеси азота в биотитах из архейских глиноземисто-железистых пород ВКМ. Нами были получены отчетливо детектируемые пики азота в области низких энергий (0,38-0,40 кэВ) (рис. 2).

К сожалению, количественные данные пока не доступны из-за отсутствия эталонного образца азота. Предполагается в будущем в качестве эталонного использовать образец нитрида меди ( $\text{Cu}_3\text{N}$ ) или нитрид титана ( $\text{TiN}$ ).



**Рис. 2** Зафиксированный пик азота в биотите из глиноземисто-железистых пород ВКМ

В целом, опубликовано сравнительно немного работ по количественному определению в минералах легких элементов. В [4] показано, что в гялофане (бариевый полевой шпат)

азот можно определять на уровне 0,12 % с помощью многослойного псевдокристалла. Таким образом, дальнейшие исследования помогут решить проблему количественного определения легких элементов (в частности азота) в минералах и горных породах.

### Библиографический список

1. Honma H. Distribution of ammonium in minerals of metamorphic and granitic rocks / H. Honma, Y. Itihara // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1981. – V. 45. – P. 983–988.
2. Duit W. Ammonium micas in metamorphic rocks as exemplified by Dome de l Agout (France) / W. Duit, J. B. H. Jansen, A. van Breemen, A. Bos // *Am. J. Sci.* 1986. – V. 286. – P. 702–732.
3. Reed S. J. B. *Electron Microprobe Analysis* (2nd ed.) / S. J. B. Reed // Cambridge: Cambridge Univ. Press. – 1993. – 326 p.
4. Beran A. Infrared and electron microprobe analysis of ammonium ions in hyalophane feldspare / A. Beran, J. Armstrong, J. R. Rossman // *Eur. J. Mineral.* – 1992. – No. 4. – P. 847–850.



УДК 550.4

*Б. Р. Соктоев<sup>^1</sup>, Л. П. Рихванов<sup>^2</sup>, И. М. Фархутдинов<sup>^3</sup>*

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АНТРОПОГЕННЫХ КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН

**Аннотация.** *Представлены первые результаты изучения антропогенных карбонатных отложений на территории Республики Башкортостан. Выявлена региональная геохимическая специализация данных образований (Ag).*

**Ключевые слова:** *антропогенные карбонатные отложения, накипь, геохимия, Республика Башкортостан.*

### Об авторах:

<sup>^1</sup> *Кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск, [bulatsoktoev@gmail.com](mailto:bulatsoktoev@gmail.com).*

<sup>^2</sup> *Доктор геолого-минералогических наук, профессор, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск, [rikhvanov@tpu.ru](mailto:rikhvanov@tpu.ru).*

<sup>^3</sup> *Кандидат геолого-минералогических наук, исполняющий обязанности заведующего кафедрой геологии и полезных ископаемых географического факультета Башкирского государственного университета, г. Уфа, [iskhakgeo@gmail.com](mailto:iskhakgeo@gmail.com).*

*B. R. Soktoev, L. P. Rikhvanov, I. M. Farkhutdinov*

## GEOCHEMICAL FEATURES OF THE ANTHROPOGENIC CARBONATES ON THE TERRITORY OF THE REPUBLIC OF BASHKORTOSTAN

**Abstract.** *The first results of the study of anthropogenic carbonates on the territory of the Republic of Bashkortostan are presented. Regional geochemical specialization of these deposits (Ag) is revealed.*

**Keywords:** *anthropogenic carbonates, limescale, geochemistry, the Republic of Bashkortostan.*

## Введение

Республика Башкортостан (РБ) в геологическом отношении расположена на стыке двух крупных геологических структур: западная часть находится в пределах Восточно-Европейской платформы, восточная часть приурочена к Уральским горам. Между этими двумя крупными блоками земной коры выделена переходная зона в виде Предуральского прогиба. Горная часть республики характеризуется приуроченностью к различным тектоническим структурам: Башкирскому мегантиклинорию, Зилаирскому и Магнитогорскому синклинориям, антиклинорию Уралтау. Такое расположение региона способствует развитию структурно-формационных зон с различной геохимической специализацией слагающих пород и, соответственно, различными металлогеническими особенностями.

Кроме того, для территории республики характерна интенсивная антропогенная деятельность с развитой промышленной и сельскохозяйственной инфраструктурой. На равнинной части развита нефтегазодобывающая (запад, северо-запад РБ) и нефтехимическая (гг. Стерлитамак, Уфа, Салават, Мелеуз, Туймазы) отрасли. В горной части сосредоточены объекты горнодобывающей промышленности (добыча угля, Au, Fe, цветных металлов). Вокруг предприятий данных отраслей сформировались очаги кризисной и катастрофической геоэкологической обстановки [1-5].

Сочетанный эффект воздействия природных и техногенных факторов окружающей среды находит свое отражение в геохимических особенностях компонентов природной среды (почвы, природные воды, растительность). В данной работе представлены предварительные результаты изучения антропогенных карбонатных отложений – нестандартной для эколого-геохимических исследований среды, которая, тем не менее, обладает большой информативностью при оценке качества воды, используемой для питьевых целей, а также эколого-геохимической обстановки территории. Полученные данные по элементному составу данных образований показывают влияние на формирование их химического состава природных (месторождения, рудопроявления и т.д.) и техногенных (промышленные предприятия, урбанизированные территории и т.д.) источников [6-10].

## 1. Материалы и методы

В основу статьи положены данные по элементному составу 451 пробы антропогенных карбонатных отложений. Такие отложения, формирующиеся в бытовых условиях при кипячении воды, известны также как «накипь». Таким образом, объектом исследования явились антропогенные карбонатные отложения (накипь), предметом исследования – элементный состав.

Отбор проб накипи был произведен в 253 населенных пунктах в 52 административных районах в 2016 году. Накипь отбиралась из различной теплообменной аппаратуры, в которой многократно кипятилась питьевая вода (эмалированные и электрические чайники, кастрюли, котлы, самовары), постукиванием. В случае если она была прочно закреплена на стенках посуды, отбор выполнялся с помощью ножа, изготовленного из нержавеющей стали: образец осторожно снимался со стенок бытовой теплообменной посуды. В каждом случае фиксировался тип посуды, в которой кипятилась вода, и источник водоснабжения (центральное / индивидуальное). Для индивидуальных источников водоснабжения (скважины / колодцы) также уточнялась информация по глубине залегания водоносного горизонта. В тех случаях, когда было возможно в одном и том же дворе отобрать накипь из разной по типу посуды (пластмассовые чайники, металлические чайники и самовары), то это в обязательном порядке выполнялось для выявления эффекта материала посуды на химический состав накипи.

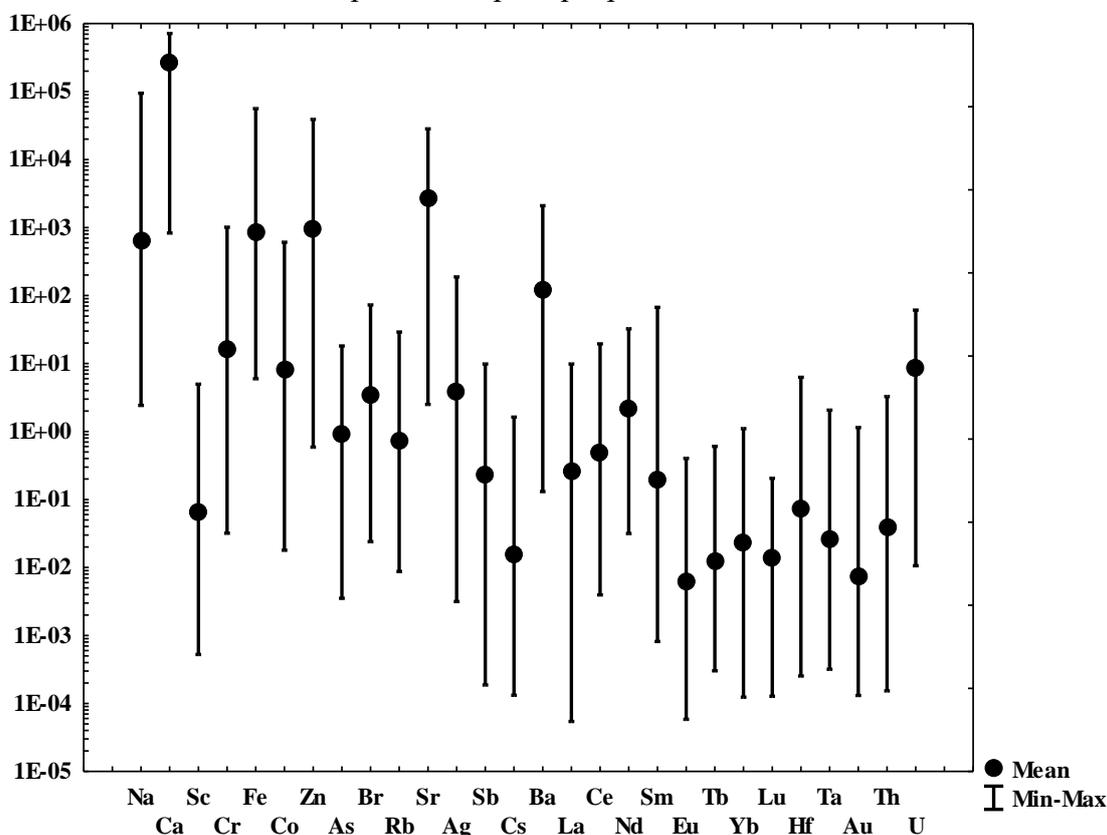
Для определения элементного состава образцов антропогенных карбонатных отложений был использован метод инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА)

на 28 химических элементов (Na, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Ag, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th, U). ИНАА проводился на исследовательском реакторе ИРТ-Т в ядерно-геохимической лаборатории Международного инновационного научно-образовательного центра (МИНОЦ) «Урановая геология» Национального исследовательского Томского политехнического университета (аналитики – А.Ф. Судько, Л.В. Богутская).

Обработка аналитических данных включала несколько этапов. На первом этапе проводилась статистическая обработка с определением большого количества показателей (среднее значение, стандартная ошибка, медиана, мода, дисперсия, минимальное и максимальное значения, коэффициент вариации, асимметрия, эксцесс и их стандартные ошибки). При расчете средних содержаний химических элементов из выборок убирались «ураганные пробы». Для сравнительных характеристик рассчитывались коэффициенты парной и множественной корреляции, по значениям которых построены граф-ассоциации и дендрограммы. На втором этапе выявлялась геохимическая специализация по расчету коэффициентов концентрации относительно фоновых показателей: кларка осадочных карбонатных пород (по [11]) и накипи из вод оз. Байкал, полученной авторами [9].

## 2. Результаты и их обсуждение

Результаты позволяют выделить ведущую группу элементов, средние концентрации которых превышают 100 мг/кг: Na, Ca, Fe, Zn, Sr, Ba (рис. 1). При этом Ca и Fe могут рассматриваться как структурообразующие элементы, находящие свое отражение в минеральном составе накипи: кальцит, арагонит, сидерит и другие минералы. Zn, Sr, Ba известны как геохимические спутники Ca, обладающие той же валентностью (2+) и близким ионным радиусом, что позволяет им изоморфно замещать ионы Ca в кристаллической решетке кальцита или арагонита – главных минералов в составе накипи. Наличие Na требует дальнейших исследований, поскольку воды преимущественно натриевого состава слабо распространены, что является одним из условий повышенных концентраций (~10 %) данного элемента для образования собственных минералов, например, троны.

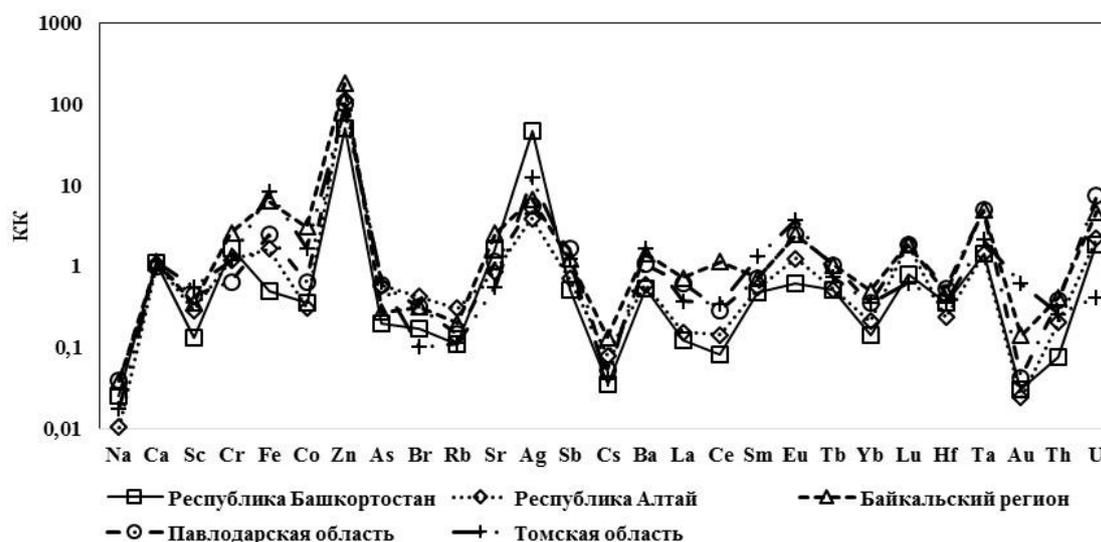


**Рис. 1. Интервал разброса и среднее содержание химических элементов в антропогенных карбонатных отложениях Республики Башкортостан**

Расчет коэффициентов парной корреляции показывает, что для антропогенных карбонатных отложений на территории РБ характерна тесно взаимосвязанная группа химических элементов в составе Sc, REE, Ta, Hf, Th, к которым также тяготеют Fe, Co, Cr, Rb, Cs. Такая группировка элементов, вероятно, указывает на преимущественный вклад геологической составляющей в формирование химического состава накипи. Существенным отличием проб накипи из РБ является слабые корреляционные связи Ca, как это отмечалось в предыдущих исследованиях в Павлодарской и Томской областях, Байкальском регионе, Республике Алтай: во всех изученных регионах данный элемент характеризуется отрицательной корреляционной связью с большинством изученных химических элементов. В свою очередь, на территории РБ Ca в накипи имеет значимые отрицательные связи только с Na, Br, Cs, La, Eu, Yb, Th.

Данные кластерного анализа подтверждают и дополняют результаты парного корреляционного анализа. Выявлены значимые ассоциации элементов: 1) Lu, Rb, La, Yb, Eu, Th, Cs, Sc; 2) Nd, Sm, Tb, Ce; 3) Hf, Co; 4) Fe, Ta, Cr; 5) Sb, Zn; 6) Ba, U, Sr; 7) Br, Na. Обращают на себя внимание следующие особенности: 1. отсутствие корреляции Ca с геохимически родственными Sr, Ba, Zn; 2. значимая корреляция Na и Br; 3. отсутствие корреляции Ag и Au с геохимическими спутниками – As и Sb. Полученные результаты сильно отличаются от ранее проведенных исследований на других территориях, что ставит вопрос о выявлении возможных факторов, способствующих формированию такой нестандартной геохимической специализации.

При сравнительном анализе средних концентраций изученных химических элементов в антропогенных карбонатных отложениях РБ с имеющимися данными по другим регионам видно, что в целом для территории Башкирии характерны невысокие относительно других регионов содержания практически всех элементов (рис. 2). Исключение составляет лишь Ag, средняя концентрация которого по всей выборке составляет 3,3 мг/кг, что превышает фоновые показатели – кларк осадочных карбонатных пород и накипь из воды оз. Байкал – в 59 и 47 раз, соответственно. Для сравнения, максимальный коэффициент концентрации Ag в накипи среди ранее изученных регионов зафиксирован для Томской области и равен 15,9 и 12,5, соответственно. Пространственно на территории РБ выделяется субмеридиональная зона обогащения Ag, протягивающаяся с северо-востока на юго-запад. При этом максимальные концентрации (до 188 мг/кг) фиксируются в западной части республики – в Белебеевском, Ермекеевском и Шаранском районах.



**Рис. 2. Сравнительный анализ геохимической специализации антропогенных карбонатных отложений различных регионов (относительно накипи из вод оз. Байкал).**

**Примечание: использованы данные из [6-9]**

## Заключение

Таким образом, первые результаты по изучению антропогенных карбонатных отложений на территории Республики Башкортостан показывают, что региональной геохимической специализацией является Ag, средняя концентрация которого превышает фоновые показатели в десятки раз. Перспективными на данный химический элемент являются, прежде всего, западные районы республики, где отмечены максимальные концентрации.

## Библиографический список

- Абдрахманов Р. Ф. Гидрогеоэкология Башкортостана / Р. Ф. Абдрахманов. – Уфа : Информреклама, 2005. – 344 с.
- Асылбаев И. Г. Оценка геохимического состояния почв Южного Урала: автореф. дис. ... д-ра биол. наук / И. Г. Асылбаев. – Уфа : Изд-во БашГАУ, 2016. – 44 с.
1. Белан Л. Н. Геоэкологические основы природно-техногенных экосистем горнорудных районов Башкортостана: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук / Л. Н. Белан. – М. : Изд-во ВИМС, 2007. – 50 с.
  2. Опекунова М. Г. Диагностика техногенной трансформации ландшафтов на основе биоиндикации: автореф. дис. ... д-ра геогр. наук / М. Г. Опекунова. – СПб : Изд-во СПбГУ, 2013. – 36 с.
  3. Шакиров А. В. Эколого-географическое районирование Башкортостана / А. В. Шакиров. – М. : Химия, 2003. – 356 с.
  4. Арынова Ш. Ж. Элементный состав солевых образований из природных пресных вод как индикатор экологической безопасности водопользования: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук / Ш. Ж. Арынова. – Томск : Изд-во ТПУ, 2017. – 22 с.
  5. Монголина Т. А. Геохимические особенности солевых отложений (накипи) питьевых вод как индикатор природно-техногенного состояния территории: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук / Т. А. Монголина. – Томск : Изд-во ТПУ, 2011. – 21 с.
  6. Робертус Ю. В. Особенности химического состава солевых отложений подземных питьевых вод Республики Алтай / Ю. В. Робертус, Л. П. Рихванов, Б. Р. Соктоев // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 1. – С. 190–195.
  7. Соктоев Б. Р. Геохимия карбонатной составляющей природных пресных вод и ее индикаторное значение в эколого-геохимических и прогнозно-металлогенетических исследованиях (на примере Байкальского региона): автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук / Б. Р. Соктоев. – Томск : Изд-во ТПУ, 2015. – 22 с.
  8. Язиков Е. Г. Индикаторная роль солевых образований в воде при геохимическом мониторинге / Е. Г. Язиков, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская // Известия ВУЗов. Геология и разведка. – 2004. – № 1. – С. 67–69.
  9. Григорьев Н. А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры / Н. А. Григорьев. – Екатеринбург : УрО РАН, 2009. – 383 с.



УДК 903.53:550.4(470.41)

*И. Н. Спиридонова<sup>1</sup>*

## РЕЗУЛЬТАТЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ КУРГАННЫХ ЗАХОРОНЕНИЙ НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

**Аннотация.** В статье представлены данные по геохимическому анализу почв поселений и почв Коминтерновского кургана I. Почвенные характеристики (морфологические признаки, физические, физико-химические и химические данные) совместно с геохимическими показателями позволили выявить особенности развития генетических горизонтов погребенных почв при сравнении со свойствами фоновых почв, имеющих полноглоценовый период развития.

**Ключевые слова:** курганные захоронения, погребенные почвы, геохимический коэффициент CIA

**Об авторах:**

<sup>^1</sup> *Ассистент кафедры «Землеустройство и геодезия», Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Irunek@yandex.ru.*

*I. N. Spiridonova*

## RESULTS OF GEOCHEMICAL INVESTIGATIONS OF CUREGENAL BURIALS ON THE TERRITORY OF THE REPUBLIC OF TATARSTAN

**Abstract.** *The data on the geochemical analysis of soils in settlements and soils of the Kominternovskiy Barrow I. Soil characteristics (morphological features, physical, physicochemical and chemical data) together with geochemical indicators made it possible to reveal the features of the development of genetic horizons of buried soils when compared with the properties of background soils having full-price period of development.*

**Keywords:** *burial mounds, buried soils, geochemical coefficient CIA.*

### Введение

В настоящее время вместе с почвенно-археологическим методом, имеющим различные модификации [1], используется и геохимический анализ почв поселений и почв курганных захоронений. Кроме общих химических параметров, эти методы сопровождались анализом валового химического состава генетических горизонтов (рентгенфлюорисцентный метод). Его результаты были пересчитаны на прокаленную навеску. Также, на этой основе в пересчете на молярную массу рассчитан коэффициент CIA (the Chemical Index of Alteration) по N. W. Nesbitt [2, 3, 4]. CIA отражает условия образования вторичных минералов и имеет тесную взаимосвязь со среднегодовым количеством осадков, которая была описана рядом авторов [3, 5]. На основе литературных источников, сведений, полученных по другим объектам Среднего Поволжья, в том числе Спасского района Республики Татарстан, был сформирован ряд значений CIA верхних генетических горизонтов почв и соответствующих им значений среднегодового количества осадков. Получена зависимость  $SKO = 9.3 \times CIA - 179$  с величиной достоверности 0,9629.

### 1. Материалы и методы исследований

*Объектом исследования* является Коминтерновский курган I, который расположен на левобережье Куйбышевского водохранилища в районе слияния рр. Волга и Кама на поверхности II надпойменной террасы в 400 м к западу от окраины пос. Коминтерн (Спасский район, Республики Татарстан).

Фоновые почвы изучены на примере разреза 1 заложенного в 20 м к северо-востоку от Коминтерновского кургана I. Широколиственный лес из дуба (*Quercus robur*), клена (*Acer platanoides*) и липы (*Tilia cordata*). Почва: темно серая лесная с признаками лессиважа [7,8].

*Валовой химический состав* фоновых почв в окрестностях кургана Коминтерн I характеризуется невысокими значениями  $SiO_2$  – 67-69%, что отражает среднесуглинистый состав почвы. В почвообразующей породе величины кремнезема относительно снижаются, за счет накоплений оксида кальция (10,12%).

Распределение  $Al_2O_3$ , как основного компонента глинистой составляющей, неоднородно по почвенному профилю – 11,56% в верхних горизонтах, существенно увеличивается в средней части до 15,32%. По величине отношений  $SiO_2$  к  $R_2O_3$  отмечается увеличение кремнезема в верхних горизонтах Ad и A1 – 8,09-7,01 за счет лессиважа глинистых материалов в среднюю часть почвенного профиля, где их значения снижаются до 6,32-6,13 [9].

Более конкретно эти выводы иллюстрируются соотношением  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ , в верхних горизонтах почв – Ad, A1 и A1A2 – 9,84-8,44 происходит обеднение алюминием за счет его лессиважа в составе ила. В средних горизонтах A2B – Bt отношение уменьшается до 7,60-7,41 в результате накопления илистой фракции.

*Геохимические особенности почв.* Для более детального анализа геохимических условий формирования фоновых почв – был использован метод расчета геохимических коэффициентов на основе валового химического состава по G. Retallack, H. W. Nesbitt и др., О. А. Алексееву и др. [2, 4, 5]. В настоящее время этот метод также используется и для реконструкции палеосреды развития различных археологических культур в голоцене [3].

Отношение, например оксида титана к оксиду алюминия отражает однотипность геохимической обстановки в почвообразующей породе и подчеркивает единый источник осадконакопления в фоновых почвах, он составляет 0,06, и только в верхних горизонтах отмечается привнос эолового силикатного материала, за счет чего значение коэффициента возрастает до 0,08 в горизонте Ad (табл. 1).

Геохимический коэффициент CIA представляет собой выражение

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O} \times 100,$$

CIA показывает соотношение первичных и вторичных минералов в почвах и отражает изменение условий образования вторичных минералов. В современных (фоновых) почвах значение коэффициента изменяется в пределах 65,09 в верхних горизонтах и до 72,83 – в нижних. Таким образом, верхние горизонты Ad и A1 фоновых почв формировались в менее гумидных условиях по сравнению с нижележащими (табл.1).

Коэффициент отношения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к  $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}$  был предложен G. Retallack [5], как отношение алюминия, являющегося основным компонентом глинистой составляющей к окислам растворимых оснований, поступающих в почвенный раствор в результате выветривания. Указанный коэффициент отражает активность миграции химических элементов по почвенному профилю в зависимости от водного режима почв. В современных почвах значение коэффициента составляет 1,15-1,19 для верхних гумусовых горизонтов и подчеркивает привнос силикатного материала. В переходных горизонтах, вплоть до породы его величины возрастают до 1,28-1,33, что может подчеркивать существенную миграцию окислов растворимых оснований, в результате более гумидных условий выветривания и почвообразования. В почвообразующей породе значение коэффициента снижается до 1,12, и показывает на обогащенность лессовидных суглинков первичными минералами, содержащих окислы растворимых оснований.

Соотношение  $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т.е. растворимых оснований оксидов к глинистой составляющей, подчеркивает общий тренд развития современных почв: - накопление натрия и калия в верхних горизонтах Ad и A1 – 0,35-0,32 за счет привноса силикатного материала; снижение значений коэффициентов в нижних горизонтах до 0,28-0,27 и увеличение  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в результате процессов оглинивания и миграции растворимых оксидов.

Соотношение  $\text{Na}_2\text{O}$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и значение коэффициента 0,17-0,14 для верхних горизонтов Ad и A1 подчеркивает привнос свежего силикатного материала. В средних горизонтах фоновых почв этот коэффициент снижается до 0,10-0,12 и может указывать на активную миграцию  $\text{Na}_2\text{O}$  при выветривании первичных минералов типа полевых шпатов (табл.1).

Динамика почвенного кальцита и доломита характеризует соотношение  $\text{CaO}+\text{MgO}$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по Retallack [5]. Значение коэффициента верхних горизонтов современных почв составляют – 0,52-0,52, т.е. чуть выше, чем в средней части почвенного профиля – 0,48-0,50 и указывает на существенную выщелоченность карбонатов из почвенной толщи. В почвообразующей породе это величина возрастает до значений – 0,63 и отражает существенную карбонатность лессовидных суглинков [6].

## Геохимические коэффициенты отношений

## оксидов современных почв вокруг кургана Коминтерн I, разрез 1

| Горизонт | $\frac{\text{TiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ | CIA   | $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}}$ | $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O}}$ | $\frac{\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ | $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ | $\frac{\text{CaO}+\text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ | $\frac{\text{MnO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ | $\frac{\text{MnO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ | $\frac{\text{MnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ | $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ |
|----------|----------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Ad       | 0,08                                         | 65,09 | 1,15                                                                                         | 0,96                                             | 0,35                                                                   | 0,17                                                | 0,52                                                  | 0,02                                       | 0,11                                       | 1,11                                                             | 0,24                                                             |
| A1       | 0,07                                         | 67,05 | 1,19                                                                                         | 0,80                                             | 0,32                                                                   | 0,14                                                | 0,52                                                  | 0,02                                       | 0,10                                       | 1,10                                                             | 0,22                                                             |
| A1-A2    | 0,07                                         | 70,58 | 1,32                                                                                         | 0,59                                             | 0,28                                                                   | 0,10                                                | 0,48                                                  | 0,01                                       | 0,04                                       | 1,04                                                             | 0,21                                                             |
| A2B      | 0,06                                         | 70,28 | 1,22                                                                                         | 0,72                                             | 0,29                                                                   | 0,12                                                | 0,54                                                  | 0,01                                       | 0,03                                       | 1,03                                                             | 0,21                                                             |
| B1t      | 0,06                                         | 70,52 | 1,28                                                                                         | 0,75                                             | 0,29                                                                   | 0,12                                                | 0,49                                                  | 0,01                                       | 0,03                                       | 1,03                                                             | 0,21                                                             |
| B2t      | 0,06                                         | 71,46 | 1,29                                                                                         | 0,66                                             | 0,27                                                                   | 0,11                                                | 0,50                                                  | 0,01                                       | 0,04                                       | 1,04                                                             | 0,22                                                             |
| BC       | 0,06                                         | 72,83 | 1,33                                                                                         | 0,58                                             | 0,24                                                                   | 0,09                                                | 0,51                                                  | 0,01                                       | 0,03                                       | 1,03                                                             | 0,22                                                             |
| Cca      | 0,06                                         | 70,61 | 1,12                                                                                         | 0,59                                             | 0,26                                                                   | 0,10                                                | 0,63                                                  | 0,01                                       | 0,04                                       | 1,04                                                             | 0,22                                                             |

Таблица 2

**Геохимические коэффициенты отношений оксидов экспонированных и погребенных почв, разрез 2 (Коминтерн I)**

| Горизонт                              | $\frac{\text{TiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ | CIA   | $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}}$ | $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O}}$ | $\frac{\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ | $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ | $\frac{\text{CaO}+\text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ | $\frac{\text{MnO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ | $\frac{\text{MnO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ | $\frac{\text{MnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ | $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ |
|---------------------------------------|----------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Экспонированные почвы в насыпи        |                                              |       |                                                                                              |                                                  |                                                                        |                                                     |                                                       |                                            |                                            |                                                                  |                                                                  |
| Ad                                    | 0,08                                         | 64,02 | 1,10                                                                                         | 0,65                                             | 0,30                                                                   | 0,12                                                | 0,61                                                  | 0,02                                       | 0,09                                       | 1,09                                                             | 0,24                                                             |
| A1                                    | 0,07                                         | 65,73 | 1,13                                                                                         | 0,88                                             | 0,31                                                                   | 0,14                                                | 0,58                                                  | 0,01                                       | 0,05                                       | 1,05                                                             | 0,1                                                              |
| Погребенная почва - черноземная       |                                              |       |                                                                                              |                                                  |                                                                        |                                                     |                                                       |                                            |                                            |                                                                  |                                                                  |
| [A1]                                  | 0,07                                         | 69,14 | 1,22                                                                                         | 0,60                                             | 0,26                                                                   | 0,10                                                | 0,56                                                  | 0,01                                       | 0,03                                       | 1,03                                                             | 0,22                                                             |
| [A1A2]                                | 0,06                                         | 68,56 | 1,18                                                                                         | 0,60                                             | 0,26                                                                   | 0,10                                                | 0,59                                                  | 0,01                                       | 0,04                                       | 1,04                                                             | 0,22                                                             |
| [A2B]                                 | 0,06                                         | 70,04 | 1,23                                                                                         | 0,72                                             | 0,27                                                                   | 0,11                                                | 0,54                                                  | 0,01                                       | 0,03                                       | 1,03                                                             | 0,21                                                             |
| Погребенная дерново-карбонатная почва |                                              |       |                                                                                              |                                                  |                                                                        |                                                     |                                                       |                                            |                                            |                                                                  |                                                                  |
| [Aca]                                 | 0,07                                         | 68,73 | 1,11                                                                                         | 0,43                                             | 0,25                                                                   | 0,08                                                | 0,65                                                  | 0,01                                       | 0,04                                       | 1,04                                                             | 0,22                                                             |
| BCca                                  | 0,07                                         | 69,79 | 0,99                                                                                         | 0,43                                             | 0,24                                                                   | 0,07                                                | 0,77                                                  | 0,01                                       | 0,04                                       | 1,04                                                             | 0,23                                                             |

Комплексный анализ свойств погребенных почв отражает равномерность распределения гумуса и величин емкости поглощения по всему погребенному профилю, почти нейтральная реакция почвенной среды, преобладание процессов оглинивания в генетических горизонтах погребенного профиля, что позволяет диагностировать процессы лугово-степного черноземообразования. Морфологические и химические показатели более древней второй погребенной почвы отражают начальные стадии черноземообразования и по этим признакам данную почву можно диагностировать как дерново-карбонатную.

*Валовой химический состав погребенных почв.* Анализ почв в насыпи, по динамике большинства химических элементов, показал увеличение в гор. А1, по сравнению с вышележащим – Ad,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , и даже таких оксидов как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , что указывает на миграцию элементов в составе ила [6].

В погребенных черноземах заметна аккумуляция  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, в погребенных дерново-карбонатных почвах происходит стабилизация большинства оксидов, в том числе аккумуляция  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ . В погребенных черноземных почвах заметно увеличение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 14,37%, и определяет значительную их оглиненность. Верхние горизонты почвы насыпи Ad и А1 по соотношению  $\text{SiO}_2$  к  $\text{R}_2\text{O}_3$  (8,31-7,78) обеднены  $\text{R}_2\text{O}_3$  – также как и в фоновых почвах. В погребенных черноземных почвах отмечается сужение величин  $\text{SiO}_2$  к  $\text{R}_2\text{O}_3$  до 6,53, и отражает накопление полуторных окислов.

*Геохимические особенности погребенных почв.* В погребенных почвах геохимическая обстановка в целом соответствует фоновым почвам. Однако, в погребенных дерново-карбонатных почвах значение коэффициента  $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 0,07, в погребенных черноземных почвах коэффициент колеблется от 0,06 до 0,07, а в экспонированных почвах насыпи он также увеличивается до 0,08 и подчеркивает привнос силикатного материала (табл.2).

Среди погребенных почв выделяются дерново-карбонатные – небольшой аридизацией – 68,73-69,79. Погребенные черноземные почвы характеризуются более гумидными условиями выветривания и почвообразования и для них характерны значения CIA – 68,56-70,04. В экспонированных почвах насыпи коэффициент CIA понизился до 64,02-65,73 и подчеркивают условия выветривания близкие к верхним горизонтам фоновых почв.

В погребенных почвах распределение значений коэффициента отношения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к  $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}$  подобно фоновым: - низкие (1,10-1,13) – для экспонированных горизонтов насыпи; повышенные (1,18-1,23) – для погребенных черноземных почв и очень низкие (1,11-0,99) – для погребенных дерново-карбонатных почв.

В погребенных почвах выделяются дерново-карбонатные варианты преобладанием  $\text{K}_2\text{O}$  по сравнению с  $\text{Na}_2\text{O}$  – коэффициент 0,43. В погребенных черноземных почвах значение коэффициента возрастает до 0,60-0,72 и имеет сходство с фоновыми почвами. В экспонированных почвах насыпи заметны турбационные процессы, связанные с перемещением мелкоземистой массы при сооружении кургана (табл. 2).

Значение коэффициента  $\text{Na}_2\text{O}$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  погребенных черноземных почв (0,10-0,11) и погребенных дерново-карбонатных почв (0,08-0,07) указывает на активную миграцию натрия по сравнению с алюминием. В экспонированной почве в насыпи заметны неоднородные величины отношений – 0,14-0,12, что объясняется турбационными процессами, связанными с возведением насыпи (табл. 2).

В погребенных почвах значение коэффициента  $\text{CaO}+\text{MgO}$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  значительно выше, особенно в дерново-карбонатной почве – 0,65-0,77, и отражает высокую их карбонатность.

Соотношение  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показывает, что железо и марганец на фоне содержания алюминия показывает слабое накопление железа и марганца, а также биологическую активность почв самых верхних экспонированных горизонтов – Ad – 0,24. В погребенных черноземных и дерново-карбонатных почвах значение коэффициента снижается до 0,22-0,21 [6].

#### Заключение

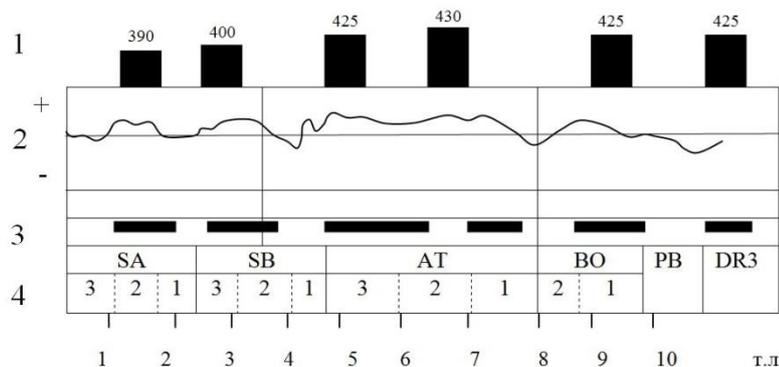
Проведенные сравнительные исследования современных и погребенных почв курганных захоронений кургана Коминтерн I ≈ 3500 л.н. выявили особенности их хронологического развития:

- комплексный анализ морфологических признаков и свойств, отражающих условия почвообразования до погребения, позволил диагностировать формирование черноземов в атлантическое время (АТ) и степных карбонатных почв в раннем голоцене.

- современные темно-серые лесные почвы, прошедшие весь цикл голоценового почвообразования, имели подобное развитие в атлантическое время, как и погребенные почвы, однако при залесении террасы в позднем голоцене они эволюционировали в серые лесные почвы.

С помощью геохимических коэффициентов была проведена палеогеографическая реконструкция природной среды. Для проведения реконструкции была установлена связь коэффициента выветривания в современных почвах с атмосферными осадками. Была получена функция линейной зависимости показателя CIA от среднегодового количества осадков:  $CKO = 9,3 * CIA - 179$ , с величиной достоверности 0,96.

На рисунке показана реконструкция палеосреды в раннем, среднем и позднем голоцене. В пределах подразделений голоцена выделены ритмы почвообразования и кривая изменения среднегодовой температуры для лесной зоны (рис.1).



**Рис. 1.** Количество осадков и ритмы почвообразования в голоцене

Обозначения: 1 – осадки – реконструированы по коэффициентам выветривания и другим показателям; 2 – среднегодовая температура для южной лесной подзоны [10];

3 – ритмы почвообразования по С. А. Сычевой [11] (темные полосы – стадии почвообразования, светлые промежутки – стадии литогенеза);

4 – подразделение голоцена дано в модификации Н.А. Хотинского [10]

Таким образом, данные реконструкции показали:

1. Погребенные дерново-карбонатные почвы формировались при выпадении осадков порядка 425 мм/год.

2. Погребенная черноземная почва формировалась в атлантическое время с небольшим превышением выпадавших атмосферных осадков – 425-430 мм/год.

3. Экспонированные почвы в насыпи имели пониженные величины осадков – 390-400 мм/год.

4. Современные осадки в Татарстане составляют пределы от 460 до 540 мм/год, т.е. превышает рассчитанные на 60-130 мм, если учитывать величины реконструкции только в позднеголоценовом периоде. Для Среднего Поволжья прирост осадков за 100 лет составляет ≈140 мм/год [12]. Поэтому, если учесть постепенный прирост осадков за последние 100 лет, то можно оценивать хорошую достоверность проведенных реконструкций.

Реконструкция палеоклиматических данных по коэффициенту выветривания (CIA) показала, что палеоусловия развития луговой КИО составляли 390-430 мм/год осадков и преобладание лугово-степной растительности.

## Библиографический список

1. Дергачева М. И. Палеопочвы, культурные горизонты и природные условия их формирования в эпоху бронзы в степной зоне Самарского Заволжья / М. И. Дергачева, Д. И. Васильева // Вопросы археологии Поволжья. – Самара, 2006. – С. 464–476.
2. Алексеев А. О. Оксидогенез железа в почвах степной зоны / А. О. Алексеев, Т. В. Алексеева. – М., 2012. – 202 с.
3. Калинин П. И. Геохимические характеристики погребенных голоценовых почв степей Приволжской возвышенности / П. И. Калинин, А. О. Алексеев // Вестник ВГУ. Сер. география, геоэкология. – 2008. – № 1. – С. 9–15.
4. Nesbitt H. W. Early Proterozoic climate of sand stone and munstone suites using SiO<sub>2</sub> content and K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ratio / H. W. Nesbitt, G. M. Young // J. Geology. – 1997. – V. 105. – P. 173–191.
5. Retallack G. Soils and Global Change in the Carbon Cycle over Geological Time / G. Retallack // Treatise On Geochemistry. – 2003. – P. 581–605.
6. Ломов С. П. Современные и погребенные почвы курганных захоронений лесостепной зоны Среднего Поволжья (на примере Коминтерновского кургана I) / С. П. Ломов, А. В. Лыганов, А. А. Хисяметдинова, И. Н. Спиридонова, Н. Н. Солодков // Почвоведение. – 2017. – № 5. – С. 558–568.
7. Спиридонова И. Н. Изучение почв курганных захоронений в Среднем Поволжье / И. Н. Спиридонова, С. П. Ломов, Н. Н. Солодков // Сб. научн. трудов I межд. н.-п. конф. – Пенза, 2014. – С. 183–188.
8. Чижевский А. А. Междисциплинарные исследования Коминтерновского кургана 2 эпохи поздней бронзы и стоянки каменного века / А. А. Чижевский, М. Ш. Галимова, Л. В. Мельников, Р. А. Хисамутдинова // Археология и естественные науки Татарстана. – Казань : Институт истории им. Ш. Марджани АН РТ, 2011. – Кн. 4. – С. 336–367.
9. Спиридонова И. Н. Погребенные черноземы курганных захоронений лесостепной зоны Среднего Поволжья / И. Н. Спиридонова, С. П. Ломов // Сб. материалов науч. конф. – Воронеж : Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2017. – С. 473–477.
10. Хотинский Н. А. Голоцен Северной Евразии / Н. А. Хотинский. – М., 1987. – 200 с.
11. Сычева С. А. Главный (2000-летний) ритм голоцена и его проявления в почвах и отложениях пойм русской равнины / С. А. Сычева // Ж. Ритм. – 2010. – № 5. – С. 1–8.
12. Ломов С. П. Почвы и климат Пензенской области / С. П. Ломов. – Пенза, 2012. – 290 с.



УДК 553.08

*В.В. Степченко<sup>1</sup>, А.Е. Будяк<sup>2</sup>, Ю. И. Тарасова<sup>3</sup>, Т.А. Радомская<sup>4</sup>*

## МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ НИЖНЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ХОДОКАНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

*Аннотация.* В 2017 году были проведены экспедиционные работы на территории Нечерского поднятия в 350 км северо-восточнее от г. Бодайбо. На данной территории детально исследовались как осадочные горизонты палеопротерозойского возраста кевактинской серии (углеродсодержащие отложения), так и перекрывающие их со значительным структурным и стратиграфическим несогласием отложения коры выветривания пурпольской свиты. Целью данной работы является получение дополнительной информации о литологических особенностях ходоканской свиты и перекрывающей ее коры выветривания. Образцы исследовались петрографическими и минераграфическими методами с помощью поляризационных микроскопов Микромед-полар 3 и Olympus BX-51 в проходящем и отраженном свете. Фотографирование производилось фотоаппаратом Olympus.

**Ключевые слова:** Сульфидная минерализация, углеродистые отложения

<sup>1</sup>Аспирант, инженер-исследователь, Институт геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова, Иркутск, [vstepchenko373@gmail.com](mailto:vstepchenko373@gmail.com)

<sup>2</sup>Кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова, Иркутск, [budyak@igc.irk.ru](mailto:budyak@igc.irk.ru)

<sup>3</sup>Кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Институт геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова, Иркутск, [j.tarasova84@yandex.ru](mailto:j.tarasova84@yandex.ru)

<sup>4</sup>Кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Институт геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова, Иркутск, [taniaojigova@mail.ru](mailto:taniaojigova@mail.ru)

V. V. Stepchenko, A. E. Budyak, Y. I. Tarasova, T. A. Radomskaya

## MINERAL COMPOSITION PALEOPROTEROZOIC DEPOSITS OF THE HODOKAN ORE FIELD

**Abstract.** In 2017, expeditionary work was carried out on the territory of the Nechersky uplift 350 km to the north-east from the city of Bodaibo. In this territory, the sedimentary horizons of the Paleoproterozoic age of the Kev-aktin series (carbonaceous sediments), and overlapping them with significant structural and stratigraphic disagreement deposits of the weathering crust of the Purple Formation. The purpose of this work is to obtain additional information on the lithologic features of the hodokan suite and its overlapping weathering crust. Samples were studied by petrographic and mineralogical methods using polarizing microscopes Micromed-Polar 3 and Olympus BX-51 in transmitted and reflected light. Photographing was carried out with an Olympus camera.

**Key words:** Sulphide mineralization, carbon deposits

### Введение

В настоящее время одной из важных проблем благороднометалльного и радиоактивного оруденения в Российской Федерации является недостаточная изученность месторождений золотой и урановой специализации в пределах выходов архей-нижнепротерозойских отложений, с которыми ряд авторов связывают формирования месторождений типа «несогласия» [1,2].

Наши работы в полевой период 2017 года были сосредоточены на изучении углеродсодержащих отложений ходоканской толщи, а также переотложенной коры выветривания пурпольской свиты, что впоследствии позволит провести сопоставление полученных данных с аналогичными отложениями Тонодского поднятия (михайловской и пурпольской свиты) и Кодаро-Удоканской зоны (кодарской и чинейской серий) [3,4].

Ходоканская площадь расположена на границе Алданского и Байкальского геоблоков на сочленении западной части Алданского щита, Байкальской горной области и плиты Сибирской платформы. Положение площади на стыке геоструктур с разным стилем развития обусловило его крайне сложное геологическое строение и своеобразие минерагении. Анализируемая площадь охватывает северный склон Нечерского поднятия, Приленской зоны и прилегающих (соответственно с запада и востока) Мамско-Бодайбинского и Бакало-Муйского прогибов. (Рис. 1).

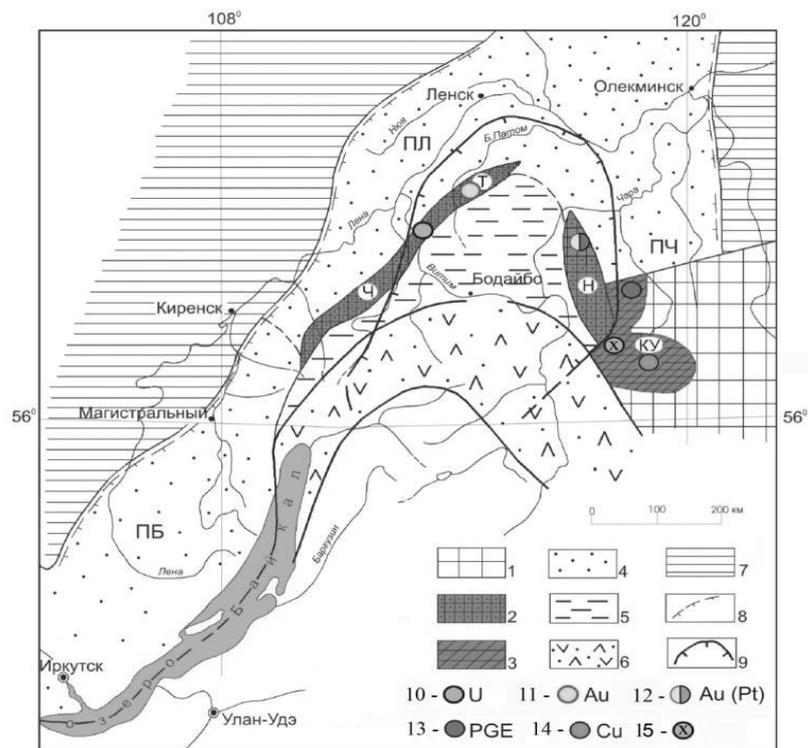


Рис. 1. Схема структурно-формационного районирования Байкальской горной области (БГО):

По [Large R.R.] с незначительными изменениями 1 – дорифейские образования фундамента Сибирской платформы; 2 – выступы дорифейского фундамента в БГО: Ч – Чуйский, Т – Тонодский, Н – Нечерский; 3 – Кодаро-Удоканская структурно-формационная зона; 4–6 – рифейские структурно-формационные зоны: 4 – внешняя – Прибайкальская (ПБ), Приленская (ПЛ), Причарская (ПЧ); внутренняя: 5 – Мамско-Бодайбинская, 6 – Байкало-Муйская; 7 – фанерозойские отложения чехла Сибирской платформы; 8 – северная граница накопления рифейских образований; 9 – границы Ленского золотоносного района. [5]

**Общая часть.** В качестве объекта для изучения был выбран Ходоканский рудный узел. Такой выбор продиктован принадлежностью данного рудного узла к контакту палеопротерозойских карбонатно-терригенных отложений ходоканской свиты кевактинской серии и перетолженных продуктов кор глубокого химического выветривания пурпольской свиты, которые залегают на углеродистых породах кевактинской формации с крупным структурно-стратиграфическим несогласием.

Наиболее значимым золоторудным объектом на исследуемой территории, является месторождение Ходокан VI. Основную рудоконтролирующую роль в пределах месторождения, играют раннерифейские отложения пурпольской свиты, что детально обосновано в ряде геолого-съёмочных отчетов [6,7,8,9].

В районе работ, на территории Нечерского поднятия, согласно отчету Шеметова В. А. с соавторами [10] кевактинская серия палеопротерозойских отложений, представлена Ходоканской и Илинакской свитами. Нашими работами за 2017 год, выделение Илинакской свиты не подтверждается, в виду чего в дальнейшем описании она не участвует.

Протерозойские отложения расчленены на палео- (Кевактинская серия) и мезопротерозойские отложения (Предпурпольская кора выветривания) [11]. Более детально был изучен разрез в пределах Ходоканского рудного поля вблизи месторождения Ходокан VI, а также на удалении от него на расстояние порядка 8 км. В результате полевых исследований был отобран каменный материал в пределах участка месторождения и на рр. Малый Ходокан и Куль-Баракун.

**Ходоканская свита.** Отложения формации смяты в крупные и мелкие складки разного порядка с горизонтальной и пологоволнистой ориентировкой, параллельной оси складчатости. Наименее измененные породы формации метаморфизованы в условиях хлорит-серицитовой субфации фации зеленых сланцев.

Изучение ходоканской свиты производилось по выходу коренных пород в среднем течении р. Малый Ходокан. В результате полевых наблюдений отчетливо выделяются две основные литологические разновидности пород: мелко-среднезернистые, окварцованные, хлоритовые метапесчаники и филлитовидные сланцы с прожилками кварца и развивающимися по нему гидроксидами железа. Данный вывод хорошо согласуется с результатами А. И. Иванова с соавторами [11], описывающих крайне разнообразный состав ходоканской свиты. Видимая мощность свиты 400–550 м [11].

Для данного исследования был опробован коренной выход обнажения (в составе углеродсодержащих сланцев) по правому борту р. Малый Ходокан. Образцы отбирались с достаточной детальностью для получения статистически значимой информации относительно распределения минерализации и геохимического распределения рудных и сопутствующих элементов. Опробование проводилось с упором на наиболее мелкозернистую часть отложений в виду ее большей сорбционной способности и соответственно возможности получения более качественной геохимической информации относительно условий накопления данных отложений. Отобранный материал по уровню сульфидизации был разделен на:

- 1) убого-сульфидизированный (< 1 об. %) – основная толща ходоканской свиты (минерализация различается исключительно с помощью микроскопа);
- 2) интенсивно сульфидизированный (наличие сульфидной минерализации, отмеченной не вооруженным глазом, достигает 3–5 об. %). Интенсивная сульфидизация в пределах обнажения приурочена к прослою вмещающих пород более темного цвета, прослеженному по всему выходу обнажения средней мощности около 0,3 м с раздувами до 0,7 м. (рис. 2 а, б). Подобные тела с обильной сульфидной минерализацией также отмечались ниже по течению. Однако, их мощность, из-за значительной дезинтеграции вмещающих пород, нами не оценивалась.



Рис. 2 а – Основная толща менее сульфидизированная; б – Интенсивная сульфидизация в виде пластового тела

По данным петрографического и минераграфического исследования, определен следующий состав пород:

- 1) *Вмещающие отложения с убогой сульфидизацией* основной толщи ходоканской свиты.

Макроскопическое описание: образец представляет собой переслаивание темно-серого, филлитовидного сланца (60 %) с более светлым тонкозернистым алевросланцем (40 %).

Состав шлифа филлитовидного сланца (хлорит-кварц-серицитовый состав): структура лепидобластовая, текстура сланцеватая. Хлорит (12 %) в виде мелких чешуек (0,05 мм). Чешуйки хлорита тесно ассоциируют с серицитом и кварцем; кварц (8 %) мелкозернистый (0,1x0,05 мм), зерна вытянутые и сдавленные вдоль сланцеватости, иногда встречается в виде линзовидных включений; серицит (40 %) – основная масса, отмечается в виде чешуек (0,05 мм), ориентированных по сланцеватости, ассоциирует с хлоритом и кварцем (рис. 3 а, б).

Состав шлифа алевросланца (серицит-кварцевый состав): структура лепидогранобластовая, текстура сланцеватая. Серицит (10 %) представлен мелкой разновидностью, чешуйки серицита (0,05 мм) вытянуты вдоль сланцеватости породы, ассоциируют с кварцем. Кварц (30 %) мелкозернистый ориентирован согласно сланцеватости, между зёрнами наблюдаются границы мозаичного типа. Размерность 0,1 мм.

Из аксессуарных минералов присутствуют турмалин (0,5 %) и циркон (0,2 %). Турмалин выделяется в виде гипидиоморфных зерен. Размер зерен в поперечном сечении – 0,1x0,1 мм. Циркон наблюдается в виде вытянутых зерен до 0,05 мм с шагреновой поверхностью.

На контактах сланца и алевросланца развиваются гидроксиды железа в виде прожилков ориентированных согласно слоистости.

Сульфидизация в породе (<1 %) наблюдается в виде равномерно распределенной по массе пород рассеянной мелкозернистой вкрапленности пирротина (0,5 %) с единичными знаками сфалерита (0,1 %) и халькопирита (0,2 %), в подчинённом количестве отмечается пентландит. Кроме сульфидов постоянным аксессуарным рудным минералом является рутил (1 %).

Пирротин в основном вытянутой формы, расположенной согласно общей сланцеватости пород. Редко встречаются идиоморфные, гипидиоморфные зерна. Почти все зерна пирротина корродированы нерудными минералами. По периферии и по трещинам кристалла развиваются оксиды и гидроксиды железа (рис. 3 в, г, д, е). Часто отмечаются выделения пирротина, практически полностью замещенного гидроксидами железа.

Халькопирит представлен мелкими кристаллами в ассоциации с пирротинном. Поверхность халькопирита менее корродирована чем у пирротина. Кристаллы халькопирита развиваются по периферии выделений пирротина (рис. 3 в, д).

Пентландит встречается в виде прожилковых выделений, развивающихся по спайности в пирротине (рис. 3 в).

Сфалерит установлен в единичных случаях и развивается совместно с пирротинном и халькопиритом. Сфалерит корродирован в меньшей степени, чем пирротин. Размером 0,2x0,3 мм (рис. 3 д).

Рутил распределен достаточно равномерно в породе и наблюдается в виде вкрапленности вытянутых неправильных зерен 0,1x0,3 мм, ориентированных вдоль сланцеватости (рис. 3 г).

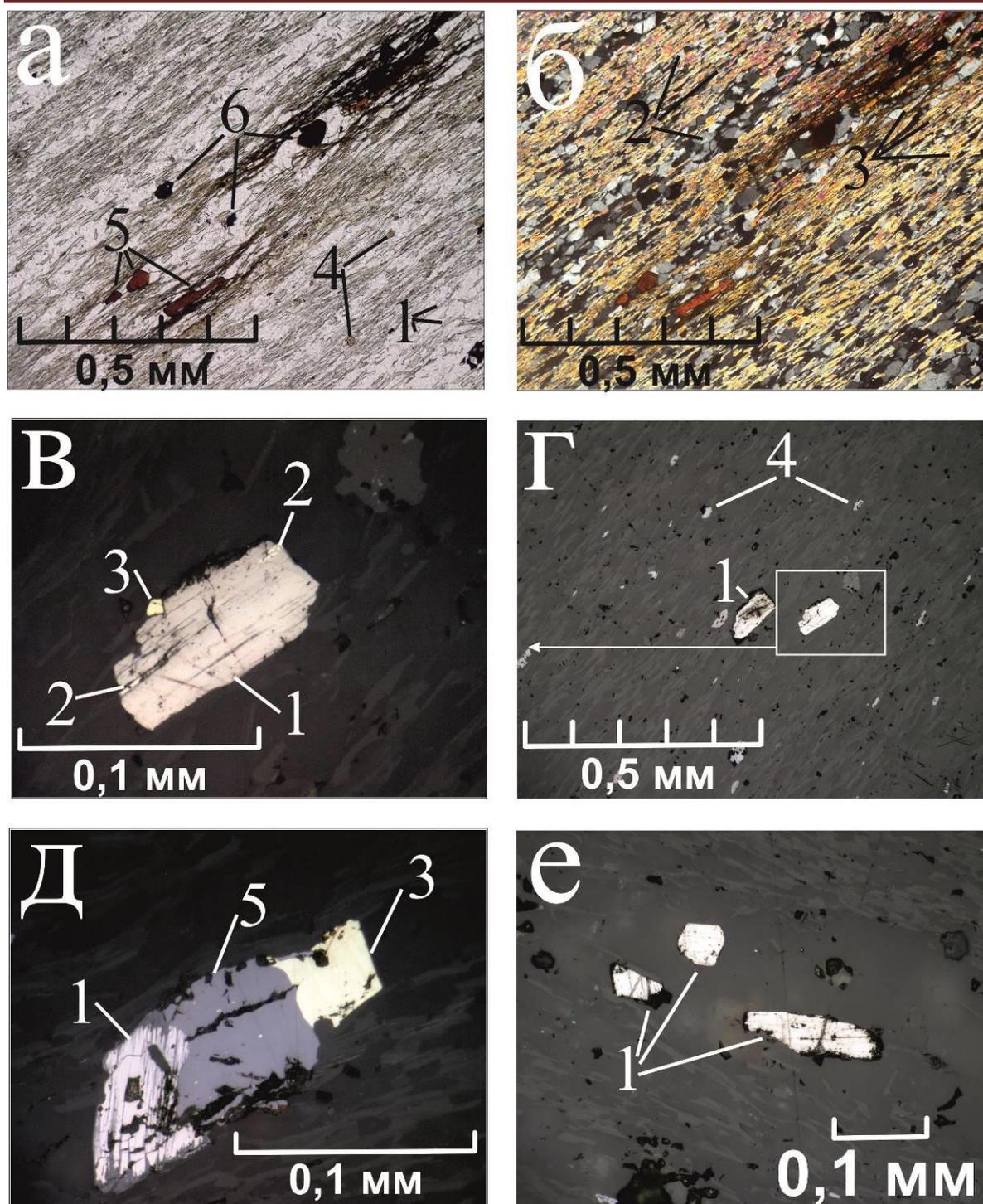


Рис. 3

Минеральный состав убого-сульфидизированных отложений: а) в параллельных николях; б) в скрещенных николях; 1 – хлорит, 2 – кварц, 3 – серицит, 4 – турмалин, 5 – рутил, 6 – сульфиды; в), г) 1 – пирротин корродирован гидроксидами железа, 2 – пентландит развивается по спайности пирротина, 3 – халькопирит в виде таблитчатой формы, 4 – рутил в виде неправильных зерен; д) 1 – пирротин корродирован оксидами железа, 3 – халькопирит, 5 – сфалерит совместно с пирротинном и халькопиритом; е) вкрапления пирротина правильных зерен.

2) *Интенсивно-сульфидизированные отложения.* В пределах обнажения.

Макроскопическое описание образца. Образец представлен темно-серым филлитовидным сланцем с гидроксидами железа, развивающихся в породе. Согласно сланцеватости наблюдаются маломощные (размер 0,4 мм) прожилки карбонат-кварцевого состава. Сульфидизация (пирит) отмечается повсеместно, основная масса в виде кристаллов отмечается сов-

местно с прожилками, более мелкая, рассеянная, тонкозернистая вкрапленность сульфидов отмечается в сланце.

Состав шлифа филлитовидного сланца: Порода представлена хлорит-мусковитовым сланцем с прожилками карбонат-кварцевого состава. Структура порфиробластовая, гранолепидобластовая, текстура сланцеватая, плойчатая. Вторичные минералы: гидроксиды железа (гётит). Хлорит (20 %) отмечается в виде прожилков приуроченных в основном к контакту сланцев и прожилку карбонат-кварцевого состава. Также хлорит наблюдается в виде чешуек с мусковитом, равномерно распределённых в сланцах. Мусковит (27 %) чешуйчатый распределен по всему объёму породы. Чешуйки мусковита расположены вдоль сланцеватости. Размер чешуек 0,5x0,6 мм.

Прожилки карбонат-кварцевого состава ассоциируют с крупными идиоморфными кристаллами пирита и развиваются согласно слоистости сланцев.

Кварц (34,8 %) мелко-среднезернистый, размером от 0,05 до 0,5 мм, с включёнными в него чешуйками серицита (0,2 %). Вблизи участков с серицитом, зерна кварца мелкие. Вдоль длинных сторон прямоугольных сульфидных кристаллов обнаруживаются друзитовые выделения вытянутых зёрен кварца (рис. 4 а, б). По зернам кварца отмечаются агрегаты карбоната (3 %) (анкерита или сидерита), размером 0,1x0,9 мм (рис. 4 а, б). По краям зерен отмечается лимонитизация.

Сульфидная минерализация в породе (15 %) представлена пиритом (11,5 %), марказитом (3 %), пирротином (0,2 %), халькопиритом (0,2 %) и галенитом (ед. зн.). Кроме сульфидных минералов, повсеместно отмечается рутил (<1%).

Пирит встречается в виде двух разновидностей:

Пирит I обнаруживается в виде насыщенной вкрапленности мелких фрамбоидальных гипидиоморфных кристаллов, 0,1x0,2 мм. Часто образует округлые скопления (глобули) (рис. 4 в).

Пирит II более поздний относительно пирита I, представлен крупными идиоморфными кристаллами, развивающимися в кварцевых прожилках. Видны следы деформирования толщи сульфидизированных вмещающих пород при внедрении кварцевого прожилка. Зерна пирита II в незначительной степени катаклазированы и объединяются в агрегаты, размеры которых достигают 2x2 мм. В пирите отмечаются реликты пирротина (рис. 4 г, д). По периферии кристаллов пирита развивается кайма марказита (рис 4 е).

Халькопирит мелкозернистый отмечается в ассоциации с пиритом II, а также наблюдается в виде отдельных зерен в кварце (рис. 4 д.) Размерность зерен 0,1x0,2 мм.

Пирротин встречается во включениях пирита II, размеры достигают 0,1 мм. Значительно реже пирротин встречается в виде самостоятельных выделений вытянутой формы в карбонат-кварцевом прожилке в ассоциации с пиритом II. По периферии развивается кайма марказита.

Марказит наблюдается по периферии идиоморфных кристаллов пирита II и пирротина в виде фестончатой каймы колломорфно-зональной структуры. Марказит развивается не только по периферии пирита II, но и по агрегатам самих кристаллов.

Рутил мелкозернистый, размером 0,2x0,2 мм встречается в виде вытянутых, неправильных зерен. Рутил отмечается как в виде рассеянной вкрапленности в сланце, так и в ассоциации с пиритом I и II. Формы выделения рутила интенсивно сульфидизированной зоны и слабо сульфидизированной зон идентичны.

Галенит отмечается в виде аллотриоморфных зерен в ассоциации с пиритом II.

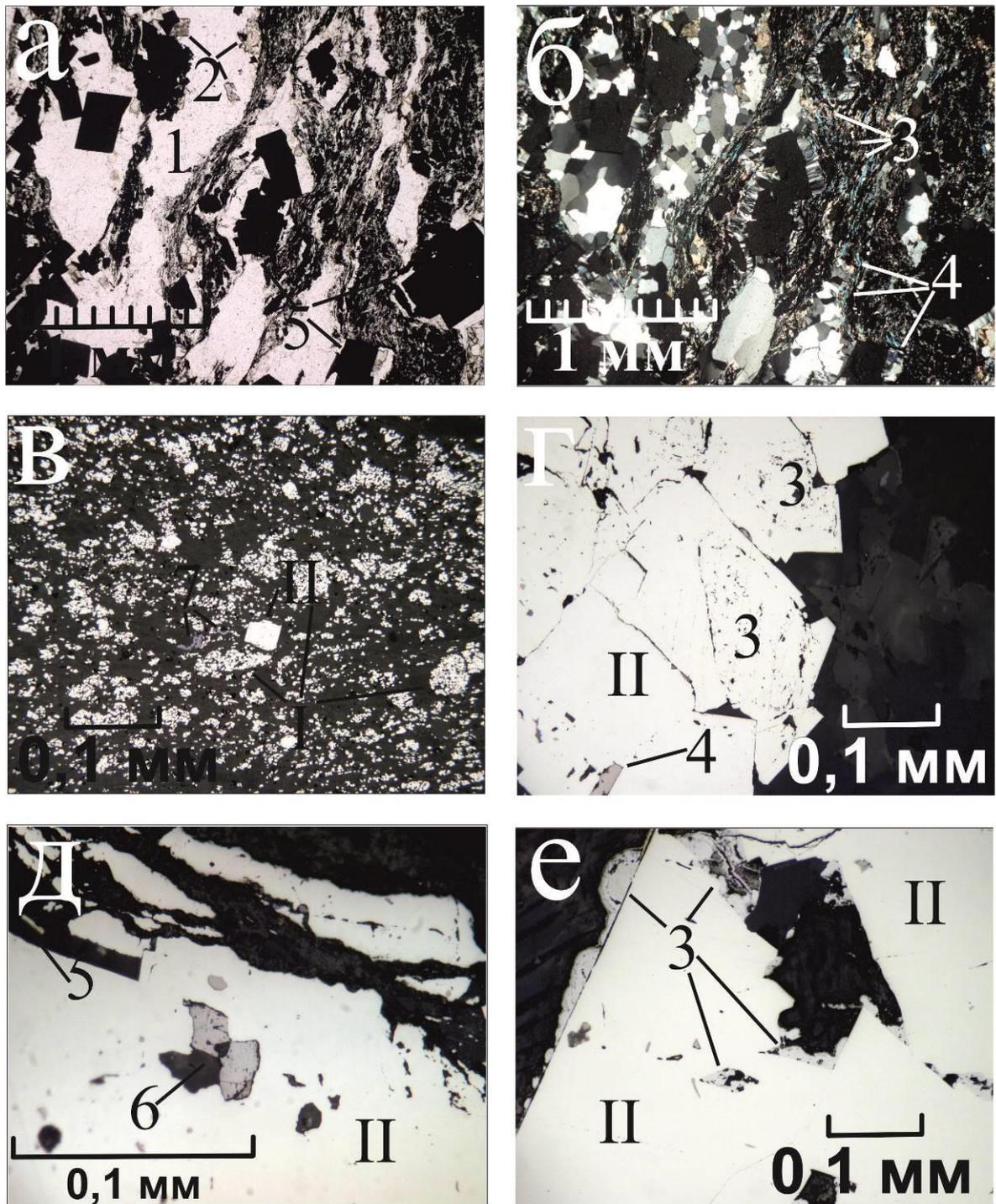


Рис. 4. Минеральный состав интенсивно-сульфидизированных отложений а) в параллельных николях, б) в скрещенных николях; 1 – кварц; 2 – карбонат; 3 – мусковит; 4 – хлорит; 5 – кристаллы сульфидов. в) фрамбоидальный пирит I с единственным идиоморфным кристаллом пирита II. г) агрегат пирита II в кварцевом прожилке, 3 – марказит развивается по пириту II; д) кристаллы пирита II с включениями, 5 – халькопирита, 6 – галенита; е) пирит II, 3 – кайма марказита.

**Выводы:**

В результате наших исследований опираясь на макроизучение и петрографо-минераграфические исследования, толща ходоканской свиты подразделяется на 2 разновидности пород по минеральному составу.

1. Рудные акцессорные минералы (рутил) отмечаются как в убого-сульфидизированной зоне, так и в интенсивно сульфидизированной. Выделения зерен в виде вытянутых, неправильных кристаллов. Рутил отмечается по всей толще пород.

2. Наличие пирротина отмечается по всей толще. Пирротин во вмещающих отложениях убого сульфидизированной зоны, отмечается в виде интенсивно корродированных зерен идиоморфной формы. В интенсивно сульфидизированной зоне пирротин распространен в меньшей степени. Зерна пирротина встречаются в виде реликтов, захваченных пиритом П, а также в виде отдельных агрегатов с каемкой марказита по периферии.

3. Процесс развития пирита по пирротину в убого сульфидизированной толще проявляется в виде единичных примеров, в то время, как интенсивно сульфидизированной зоне, пирит практически полностью замещает пирротин.

4. Кварц, развивающийся совместно с сульфидами, представляет собой результат прогрессивного этапа метаморфизма, о чем говорит преобразование кварцевых прожилков карбонатным веществом и сульфидами, соответствующих этапу регрессивного метаморфизма.

5. Серицит-мусковитовый процесс предполагает влияние ретроградного метаморфизма.

Это может говорить о том, что единый процесс метаморфизм в этих толщах был проявлен в различной степени. Зона сульфидной минерализации представляет процесс диафореза. Жильно-сульфидная минерализация развивается в процессе метасоматоза.

**Библиографический список**

1. Бабкин Н.Я. Эволюционно-геологическая модель формирования «слепых» и слабопроявленных месторождений урана типа «несогласия» в Восточном Присяянье / Гребенкин Н.А., Долгушин А.П., Зайцев С.У., Корявко А.И., Куличенко В.М., Мельников С.И. // Разведка и охрана недр. - 2015. - № 3. - С. 3-8.
2. Будяк А.Е. Геохимические особенности формирования Au-U месторождений типа «несогласия» (Северное Забайкалье) / Паршин А.В., Спиридонов А.М., Реутский В.Н., Дамдинов Б.Б., Волкова М.Г., Тарасова Ю.И., Абрамова В.А., Брюханова Н.Н., Зарубина О.В. // Геохимия. - 2017. - № 2. - С. 149-160.
3. Царук И. И., Результаты прогнозно-поисковых работ на Бульбухтинской площади Чарского урановорудного района с целью выделения и предлицензионной подготовки локальных участков, перспективных на обнаружение месторождений урана, золота, платиноидов и других полезных ископаемых (отчет о геологоразведочных работах за 2000-2004 гг.) / Пушкаренко А. И., Корнаков В. В. – Иркутск, 2004г.
4. Будяк А.Е. New results of geochemical and geophysical research of the Hadatkansky fault zone (North Transbaikalian region). / Паршин А.В., Дамдинов Б.Б., Реутский В.Н., Спиридонов А.М., Волкова М.Г., Брюханова Н.Н., Брянский Н.В. // Тихоокеанская геология. - 2015. - Т. 34. - №5. - С. 54-63.
5. Large R.R. Multi-stage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit Lena Goldfield, Russia. / Maslennikov V.V., Robert F., Danyushevsky L., Chang Z. // Economic Geology - 2007. - V. 10. - № 2. - P. 1233–1267.
6. Головенко В.К. Перспективы ураноносности протерозойских конгломератов восточной части Патомского нагорья к северной части Чарской глыбы. (Отчет Тепторгинской партии по теме № 236). / Пушкин Г.Ю., Максимов С.П. и др. - Ленинград. - 1965.
7. Тумольский Ю.А. Геологическое строение и полезные ископаемые бассейна среднего течения р.Жуи (листы: 0-50-52-А-а,б; -53-А, -Б, -В-б,г, -Г; -54-А, -Б, -В, -66-А). Отчет по геологосъемочным работам м. 1:50000, проведенным Лонгдорской партией в 1970-73 гг. / Лифшиц В.И., Большедворский К.А. и др. - Иркутск, 1974.
8. Потороченко А.Н. Геологическое строение и полезные ископаемые бассейна среднего течения рр.Жуи, Ченчи и Джелинды (листы 0-50-30-Б,-В, -Г: -31-В: -42-А, -Б, -В, -Г: -43-А, -В: -55-А, -Б, -Г: 56-В-а, в: -68-А-а, в: -68-В). Отчет Ченчинской партии по опытно-производственной групповой геологической съемке м. 1:50000 по работам 1973-76 гг. / Дорожков Б.И., Свирин Г.И. и др. - Иркутск - 1977.

9. Скотников В.Н. Геологическое строение и полезные ископаемые бассейнов рр. Балаганаха и Бульбухты. (Информационный отчет Бульбухтинской партии по результатам ГДП-50 с общими поисками золота, урана и других полезных ископаемых за 1988-93 гг.). Листы -50-42-Г; 0-50-43-В; 0-50-54-Б; 0-50-55-А; / Скотников В.Н. - Иркутск, 1955. ИТФ.

10. Шеметов В.А. Отчет по результатам проведения полистной геологической съемки и общих поисков м. 1:50000 за 1985-1987 гг. ПГО / Шеметов В.А. -Иркутскгеология, 1989 - 407 с.

11. Докембрий Патомского нагорья / А. И. Иванов, В. И. Лившиц, О. В. Перевалов и др. – М. : Недра, 1995. – 352 с.



УДК 550.42

А. А. Суханова <sup>1,2</sup>

## ГЛУБОКОВОДНЫЕ СУЛЬФИДНЫЕ РУДЫ ПОЛЯ ЮБИЛЕЙНОЕ: МИНЕРАЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ

**Аннотация.** В данной работе рассмотрены особенности океанических сульфидных руд поля Юбилейное (САН). Изучения минералого-геохимических особенностей глубоководных сульфидов являются ключевыми для понимания океанического рудогенеза и при выявлении критериев оценки перспективности рудных объектов.

**Ключевые слова:** океанические сульфиды; океанический гидротермальный рудогенез; Срединно-Атлантический хребет; минералого-геохимические особенности; зональность минералообразования.

### Об авторах:

<sup>1</sup> Аспирант, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург,

<sup>2</sup> Инженер, ФГБУ "ВНИИОкеангеология", Санкт-Петербург, [sukhanova.anna.ru@gmail.com](mailto:sukhanova.anna.ru@gmail.com)

А. А. Sukhanova

## DEEP-SEA SULFIDES FROM ORE FIELD JUBILEYNOYE: MINER- ALOGY, GEOCHEMISTRY

**Abstract.** Some features of the oceanic sulfide ores of the Jubileynoye field (MAR) are considered in this paper. The study of mineralogical-geochemical features of deep-sea sulfides is the key point to understanding oceanic ore genesis and revealing criteria for the prospects of oceanic ore objects.

**Keywords:** oceanic sulfides, oceanic hydrothermal ore genesis, Mid-Atlantic Ridge, mineralogical-geochemical features, zoning of the mineral formation.

### Введение

Первые сведения о наличии рудной минерализации в Мировом океане были получены в 1978 году по результатам изучения акватории Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) [1, 2] и Галапагосского хребта [3, 4, 5]. На протяжении последних 40 лет исследования глубоководных сульфидных руд приобрели не только фундаментально научный характер, но и неоспоримую практическую значимость.

В 2010 г. Международный орган по Морскому дну (МОМД) при ООН принял правила поисков и разведки полиметаллических сульфидов в Атлантике, в международном районе морского дна. Контракт на разведку полиметаллических сульфидов между МОМД и Министерством природных ресурсов и экологии РФ был заключен 29 октября 2012 года.

Российский разведочный район расположен в центральной части Атлантического океана в осевой зоне Срединно-Атлантического хребта в интервале широт  $12^{\circ}48'36''$ - $20^{\circ}54'36''$  с.ш.

Рудное поле Юбилейное открыто в 2012 г. и является первым в рамках подписанного в том же году контракта с МОМД на разведку глубоководных океанических сульфидов в ходе 35-36 рейсов НИС «Профессор Логачев», исполнителями которых являлись сотрудники ФГБУ «ВНИИОкеангеология», ФГУП «ВИМС», ФГУП «ЦНИГРИ» и ОАО «Севморгео». Комплексный анализ минералого-геохимических особенностей глубоководных сульфидных руд поля Юбилейное способствует не только более детальному пониманию процесса океанического гидротермального рудогенеза, но и позволит выделить критерии перспективности рудных объектов (блоков) для дальнейшего их изучения.

## 1. Геологическое строение гидротермального поля Юбилейное

Рудное поле Юбилейное принадлежит структурному сегменту рифтовой долины, в координатах  $20^{\circ}21'$  -  $19^{\circ}50'$  с.ш. Особая специфика этого протяженного сегмента состоит в том, что днище рифтовой долины располагается на аномально больших (по сравнению с соседними сегментами) глубинах - более 4000 м. Это может свидетельствовать о резком охлаждении литосферы в период затухания магматических процессов, тогда как фланги хребта, по обоим бортам долины сохраняют геодинамическую активность [6, 7]. Рифтовая долина на данном участке, симметричная в поперечном сечении, имеет ширину 10-11 км при ширине днища 5-6 км. Такая форма и параметры сохраняются, практически, на всём протяжении сегмента. Границы долины по обоим бортам прослеживаются на глубинах 2500-3000 м, погружаясь в южном направлении до отметки 3500 м. Днище долины ограничено крутыми склонами бортов - «стенками», высотой до 1,5 км при горизонтальном заложении около 2 км. Формирование подобных склонов в рифтовой долине связано, как правило, с наличием «краевых» разломов глубокого заложения. По этим разломам происходят деформации на склонах от подножия до вершин [6, 7].

Кроме того, рудные поля Юбилейное и Зенит-Виктория являются первым и, на данный момент единственным случаем нахождения симметричных рудных объектов относительно рифтовой долины как по глубине, так и по положению на бортах. Гидротермальное поле Зенит-Виктория расположено на восточном борту рифтовой долины на широте  $20^{\circ}08'$ . Гидротермальное поле Юбилейное – на западном борту долины на широте  $20^{\circ}09'$ . Сегменту в структуре САХ, в котором расположены рудные поля Юбилейное и Зенит-Виктория, по последней версии сегментации [8] нет аналогов.

## 2. Фактический материал и методы исследования

Данная работа основана на изучении более 100 образцов, принадлежащих ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга» (ВНИИОкеангеология). Образцы представлены глубоководными сульфидными рудами, сульфидными брекчиями и сульфидсодержащими породами, которые были отобраны на территории рудного поля Юбилейное по итогам 35 и 36 рейсов НИС «Профессор Логачев» в 2012 г.

Комплексный анализ глубоководных сульфидных руд поля Юбилейное заключался в совместном использовании оптических, химических и микронзондовых методов изучения. Образцы сульфидных руд детально изучались методами оптической микроскопии на микроскопе Leica 750 P (Горный университет, Санкт-Петербург). Окончательная диагностика минералов, а также изучение их морфологических особенностей осуществлялись на электронно-зондовом микроанализаторе CamScan MV-2300 (аналитик Е.Л. Грузова, ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург). Элементный анализ сульфидных руд (48

образцов) проводился в лабораториях СевЗапгеологии и МеханобрАналит методами атомной абсорбции, ионометрии и гравиметрии, а также ICP-MS на масс-спектрометре Elan-DRC-6100. Для 12 образцов сульфидных руд был выполнен масс-спектральный анализ ICP-MS и ICP-AES с помощью Elan-6100 ("Perkin-Elmer") и Optima-4300 DV в научно-методическом центре лабораторных исследований и сертификации минерального сырья ФГБУ «ВИМС» (Москва).

### 3. Минералогические особенности сульфидных руд

Гидротермальные образования в пределах контура рудного поля Юбилейное различны по своим морфоструктурным особенностям и представлены не только массивными, но и пористыми сульфидными рудами, гидроксидными рудными корками, рудными брекчиями и прожилково-вкрапленным оруденением во вмещающих породах. Все выше перечисленные морфоструктурные типы отличаются высокой степенью их опализации и окварцевания.

Минеральный состав океанических сульфидов сильно зависит от гидротермальной активности, тектонического положения гидротермальных полей и других факторов, включая температуру, pH, общую концентрацию серы, соленость и состояние окисления гидротермального флюида [9, 10, 11, 12]. Главными рудообразующими минералами поля Юбилейное являются пирит, марказит, халькопирит и сфалерит; второстепенными - халькозин, ковеллин, борнит, кубанит.

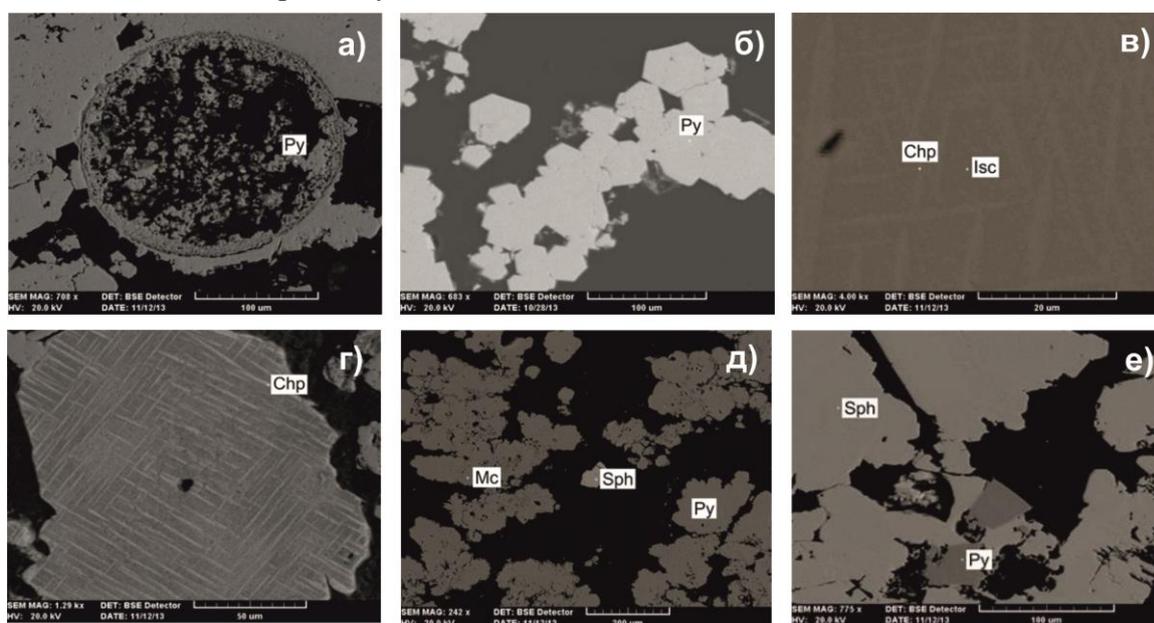


Рис. 1. Глубоководные сульфидные руды поля Юбилейное

BSE-изображения, полученные на электронно-зондовом микроанализаторе CamScan MV-2300 (ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург): а) – колломорфные агрегаты пирита в образце 35л121-M-1; б) – зерна пирита неправильной и близкой к кубооктаэдрической форме в образце 35л124-M-1; в) – структуры распада халькопирит-кубанит в образце 35л122-M-2; г) – структуры распада халькопирит-кубанит в образце 35л127-M-1; д) – зерно сфалерита в марказит-пиритовом агрегате образца 35л120-M-5; е) – сфалеритовая сплошная масса в образце 35л120-M-2

Пирит является наиболее часто встречаемым во всех минеральных ассоциациях. Помимо обособленных пиритовых масс, наблюдается замещение более ранних пирротина и халькопирита более поздними ассоциациями пирита на всех стадиях рудообразования. Марказит встречается в виде колломорфных и зернистых выделений; пирит – в виде крупных кристаллов, землистых масс и колломорфных выделений (рис. 1а). Наблюдаются как зерна пирита неправильной формы в различных сростаниях с халькопиритом, так и отдельные кубические и кубооктаэдрические кристаллы пирита с характерной штриховкой

на гранях (рис.1б). В пирите содержание Fe изменяется от 44.44 до 47.71 мас.%, S – от 52.29 до 53.75 мас.%. Из микропримесей отмечено присутствие Co в размере 0.12 – 1.56 мас.%, Ni – до 0.18 мас.%, Se – 0.29 мас.% и Cu 0.79 - 1.28 мас.%.

Халькопирит и кубанит также хорошо представлены в сульфидных рудах поля Юбилейное. В халькопирите содержание меди варьируется в пределах 30.76 – 38.48 мас.%, а железа – 37.86 – 34.36 мас.%. В кубаните содержание Cu и Fe колеблется в пределах 20.90 – 24.41 мас.% и 40.54 – 43.70 мас.% соответственно. Микропримеси в халькопирите и кубаните не обнаружены. Для обоих минералов характерны разнообразные структуры распада – решетчатые и/или натекающие ламеллы (рис. 1в-г), что свидетельствует о протекании твердофазных превращений в минеральных фазах. По всей видимости, халькопирит и кубанит образовывались за счет двух принципиально разных механизмов: первый отлагался из первичных растворов, а второй – в результате твердофазных превращений первичных минералов.

Сфалерит представлен в виде индивидуальных столбообразных кристаллов, сплошных масс и колломорфно-слоистых выделений (рис. 1д-е). Сфалерит часто содержит примесь Fe. Содержание Zn и Fe в сфалерите колеблется в широких пределах: 48.99 – 61.45 мас.% и 5.97 – 14.48 мас.% соответственно. Отрицательная корреляция между Fe и Zn объясняется изовалентным изоморфизмом по схеме  $Zn^{2+} - Fe^{2+}$ .

#### 4. Геохимические особенности сульфидных руд

Химический состав сульфидных руд напрямую зависит от их минерального состава и температуры образования. Главными рудообразующими элементами океанических сульфидных руд являются железо, медь и цинк, последние из которых обращают на себя повышенное внимание, связанное с их практической значимостью.

Соотношение главных рудообразующих элементов, меди и цинка, очень изменчиво, вследствие чего возникает необходимость деления сульфидных руд на определенные геохимические типы [13]. Сульфидные руды поля Юбилейное характеризуются преимущественно серно-колчеданной (53% от всей выборки) и медно-колчеданной (40% от всей выборки) специализациями, наименее представлены на поле Юбилейное сульфидные руды цинково-колчеданного геохимического типа.

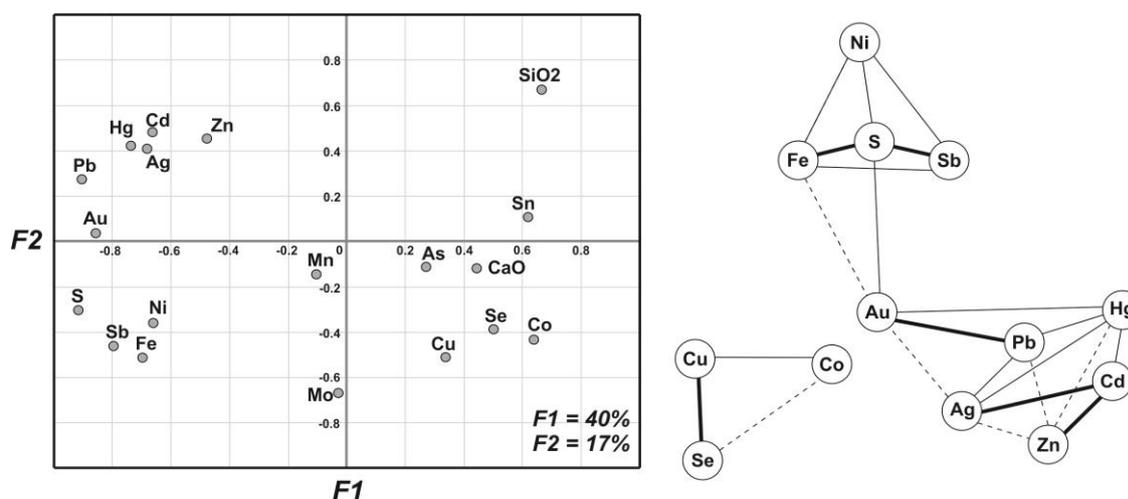


Рис. 2. Результаты статистического анализа: справа – график факторных нагрузок для выборки результатов химического анализа сульфидных руд поля Юбилейное; слева – схема ветвящихся связей для той же выборки

Среднее содержание меди в целом для рудного поля Юбилейное составляет 4,62%, цинка – 0,62 %. Максимальное среднее содержание меди выявлено в геохимическом типе Cu-Fe и составляет 10,8 %. Максимальное среднее содержание цинка наблюдается в типе Zn-Fe в отметке 5,16%. Эти значения сопоставимы со значениями в рудных полях, локализованных на базальтах, и ниже содержаний в рудных полях, ассоциирующих с ультраосновными породами.

Особенностью поведения меди и цинка является зафиксированная латеральная зональность содержаний выше названных элементов в контуре рудного поля Юбилейное. Пространственная зональность выражена в количественном изменении средних содержаний меди и цинка в составе сульфидных руд, что является в свою очередь прямым отражением зонального распределения геохимических типов сульфидных руд поля Юбилейное, выявленным по соотношению Cu и Zn.

Сопутствующими для сульфидных руд химическими элементами, отмеченными зачастую в повышенных концентрациях, являются Ag, Au, Cd, Pb, Co, Ni, Mo, Se, Te и др. Особенности поведения части элементов-примесей являются не только отражением условий образования океанических сульфидных руд, но и представляют в повышенных концентрациях промышленный интерес. Для сульфидных руд поля Юбилейное по результатам факторного анализа выделены устойчивые ассоциации элементов: Fe-S-Sb-Ni, Zn-Cd-Ag-Hg-Pb-Au, Cu-Co-Se (рис. 2). Данное разделение отвечает сродству определенной геохимической ассоциации с конкретным геохимическим типом сульфидных руд. Так, геохимический тип Fe-S характеризуется наличием ассоциации элементов Fe-S-Sb-Ni, Cu-Fe геохимический тип - Cu-Co-Se, Zn-Fe геохимический тип - Zn-Cd-Ag-Hg-Pb-Au.

Медь в сульфидных рудах поля Юбилейное тесно коррелирует с Co и Se. Коэффициенты корреляции между этими элементами следующие (при  $n = 60$ ;  $\alpha = 0,05$ ): Cu – Co = 0,61; Cu – Se = 0,80; Co – Se = 0,36. Совместно с медью кобальт и селен относятся к высокотемпературной ассоциации. Для Cu-Fe геохимического типа сульфидных руд содержания Co и Se достигают максимума в значениях 996 г/т и 88,9 г/т соответственно. Максимальные содержания этих элементов-примесей зафиксированы для кобальта в образце 36L042d-3 (4300 г/т), а для селена – 400 г/т в образце 35л59-М-2.

Железо в сульфидных рудах поля Юбилейное тесно коррелирует с S, Sb и Ni. Коэффициенты корреляции между этими элементами следующие (при  $n = 60$ ;  $\alpha = 0,05$ ): Fe – S = 0,90; Fe – Sb = 0,71; Fe – Ni = 0,64; S – Sb = 0,83; Ni – Sb = 0,66; Ni – S = 0,69. В сульфидных рудах поля никель распределен равномерно вне зависимости от геохимического типа сульфидных руд. Максимальное значение никеля наблюдается в образце 35л122-М-2 в отметке 61,4 г/т. Среднее содержание Ni в рудах составляет 45,6 г/т для Fe-S типа, 42,5 г/т – Cu-Fe, 47,7 г/т для Zn-Fe. Подобное распределение может указывать на тот факт, что поведение никеля не зависит от температуры образования сульфидных руд, а подчиняется другим факторам рудообразования.

Цинк в сульфидных рудах поля Юбилейное тесно коррелирует с Cd, Ag, Pb и Hg. Коэффициенты корреляции между этими элементами следующие (при  $n = 60$ ;  $\alpha = 0,05$ ): Zn – Cd = 0,89; Zn – Ag = 0,51; Zn – Pb = 0,46; Zn – Hg = 0,52; Cd – Ag = 0,83; Cd – Hg = 0,76; Pb – Ag = 0,75; Pb – Hg = 0,91. Максимальное среднее содержание Cd отмечено в Zn-Fe геохимическом типе руд и составляет 29,1 г/т. Для образца 35л120-М-2 содержание кадмия составляет 45,2 г/т, что является максимальным значением, наблюдаемым сульфидных рудах поля Юбилейное.

Высокие содержания свинца не характерны для рудных объектов океанических хребтов [9]. Однако, среднее содержание свинца в цинковых разностях сульфидных руд поля Юбилейное составляет 199 г/т, максимальное значение зафиксировано в образце 35л120-М-3 в размере 299 г/т.

Геохимический тип Zn-Fe сульфидных руд характеризуется средним содержанием Ag – 45,4 г/т, максимальное значение отмечено в образце 35л120-М-1 – 93,6 г/т. По литературным

данным самое высокое содержание серебра зафиксировано в сульфидных рудах поля Рэйнбоу (188 ppm) [9].

Сульфидные руды поля Юбилейное обеднены золотом по сравнению с другими рудными объектами Российского разведочного района. Средние содержания золота не достигают и 1 г/т. Максимальное содержание золота зафиксировано в образце 35л60-М-2 в отметке 2,78 г/т. Интересно и поведение этого элемента. Несмотря на выше установленную корреляцию золота с Zn и другими примесными элементами полиметаллической ассоциации, максимальное среднее содержание Au установлено для геохимического типа Fe-S.

## 5. Выводы и обсуждение полученных результатов

Основными рудообразующими минералами поля Юбилейное являются халькопирит, дисульфиды железа (пирит и марказит), сфалерит. Результаты минералогических исследований сульфидных руд поля Юбилейное свидетельствуют об их последовательном образовании. Первый этап заключается в формировании высокотемпературных сульфидных руд, преимущественно представленных пирит-халькопиритовыми минеральными разностями. Второй этап представляет собой развитие низкотемпературных минералов, таких как сфалерит и марказит с развитием нерудной минерализации барита.

Остается открытым вопрос, какова причина данной этапности. С одной стороны, проявление низкотемпературной цинк-полиметаллической минерализации может быть связано с изменением специализации гидротермального раствора в процессе рудообразования. С другой стороны, позднее отложение низкотемпературных минералов возможно при замедлении и завершении движения гидротермального раствора, когда диффузные условия рудообразования становятся благоприятными для формирования сфалерита и марказита.

Особенностью поведения меди и цинка является зафиксированная латеральная зональность содержаний выше названных элементов в структурном контуре рудного поля Юбилейное. Пространственная зональность выражена в количественном изменении средних содержаний меди и цинка в составе сульфидных руд, что является в свою очередь прямым отражением зонального распределения геохимических типов сульфидных руд поля Юбилейное, выявленным по соотношению Cu и Zn.

Объяснения подобной зональности имеют дискуссионный характер. По-видимому, главным фактором, влияющим на образование подобной зональности, является температура. При высокой температуре образования сульфидные руды приобретают преимущественно медно-колчеданную специализацию. Обогащение сульфидных руд цинком происходит при более низких температурах, однако количественные зависимости содержаний цинка в рудах от значений температуры не установлены. На конечный химизм сульфидных руд влияет комплекс взаимосвязанных факторов, в том числе слабо выраженные признаки вертикальной зональности в виде минералов, встречающихся на суше в зоне вторичного сульфидного обогащения (халькозин, ковеллин, борнит).

## Библиографический список

1. Francheteau J. Massive deep-sea sulfide ore deposits discovered on the East Pacific Rise // *Nature*, vol. 277. 1979. p. 523–528.
2. Spiess F. N. East Pacific Rise; hot springs and geophysical experiments // *Science*, vol. 207(4438). 1980. p. 1421–1433.
3. Corliss J. Submarine thermal springs on the Galapagos Rift // *Science*, 203, 1979. p. 1073–1083.
4. Лисицын А.П. Металлоносные осадки Индийского океана / А.П.Лисицын, Ю.А. Богданов, В.В. Гордеев. - М.: Наука, 1987. - 168 с.
5. Смирнов В.И. Металлоносные осадки юго-восточной части Тихого океана / В.И. Смирнов. - М.: Наука, 1979. - 275 с.

6. Рождественская И.И. Отчет по теме «Поисковые работы на площади Российского разведочного района в Атлантическом океане с оценкой прогнозных ресурсов ГПС категории P<sub>2</sub> в блоках 1-12, 15-17». . ФГУНПП «ПМГРЭ», г. Ломоносов, 2014. - Кн. 1 – 222 с.
7. Самоваров М.Л. Отчет по теме «Поисковые работы на площади Российского разведочного района в Атлантическом океане с оценкой прогнозных ресурсов ГПС категории P<sub>2</sub> в блоках 13-14, 18-30». ФГУНПП «ПМГРЭ», г. Ломоносов, 2015. - Кн. 1 – 187 с.
8. Smith D.K. Fault rotation and core complex formation: significant processes in seafloor formation at low-spreading mid-ocean ridges (Mid-Atlantic Ridge, 13°-15°N) // J. Geophys. Res, vol. 9 (3). 2008. p. 1525-2027.
9. Fouquet Y. Geodiversity of hydrothermal processes along the Mid-Atlantic Ridge and ultramafic-hosted mineralization: A new type of oceanic Cu-Zn-Co-Au volcanogenic massive sulfide deposit // Washington, D.C., American Geophysical Union, 2010. p. 321–368.
10. Halbach P. Probable modern analogue of Kuroko-type massive sulphide deposits in the Okinawa Trough back-arc basin // Nature, vol. 338, 1989. p. 496–499.
11. Halbach P. Formation and decay of a modern massive sulfide deposit in the Indian ocean // Miner. Depos., vol. 33, 1998. p. 302–309.
12. Hannington M.D. Gold in sea-floor polymetallic sulfide deposits // Econ. Geol., vol. 81, 1986. p. 1867–1883.
13. Андреев С.И. Металлогения гидротермальных сульфидных руд Мирового океана // Тр. ВНИИОкеангеология. СПб.: ФГУП "ВНИИОкеангеология им. И.С.Грамбаера", 2014. – Т. 224. - 213 с.



УДК 550.47

*К. В. Титова<sup>1</sup>, Н. М. Кокрятская<sup>2</sup>*

## СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ В ОЗЕРАХ НА ТЕРРИТОРИИ КЕНОЗЕРСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА (КАРГОПОЛЬСКИЙ РАЙОН, АРХАНГЕЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ)

**Аннотация.** При изучении соединений серы в трех пресноводных озерах, несмотря на их расположение на разных геологических структурах, была отмечена близость среднего содержания сульфатов – Масельское – 1,58; Вильно – 1,26; Саргозеро – 1,48 мг/л. В придонных слоях обнаружено присутствие сероводорода от 2 до 50 мкг/л. В отложениях озер было различно содержание восстановленной серы – Масельское – 0,35; Вильно – 0,18; Саргозеро – 0,23 %. Лимитирующим фактором сульфатредукции в данных озерах служат малые концентрации сульфатов и незавершенность деструкции органического вещества.

**Ключевые слова:** восстановление сульфатов, соединения серы, донные отложения, малые озера, Кенозерский национальный парк, Архангельская область.

**Об авторах:**

<sup>1</sup> Кандидат географических наук, научный сотрудник, Федеральный исследовательский Центр комплексного изучения Арктики им. ак. Н. П. Лаверова РАН, г. Архангельск, [ksyu\\_sev@mail.ru](mailto:ksyu_sev@mail.ru)

<sup>2</sup> Кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральный исследовательский Центр комплексного изучения Арктики им. ак. Н. П. Лаверова РАН, г. Архангельск, [nkokr@yandex.ru](mailto:nkokr@yandex.ru).

*K. V. Titova, N. M. Kokryatskaya*

## SULFUR COMPOUNDS IN THE LAKES IN THE KENOZERSKI NATIONAL PARK (KARGOPOL DISTRICT, ARKHANGELSK REGION)

**Abstract.** In the study of sulfur compounds in three freshwater lakes, despite their location on different geological structures, the average sulfate content was noted - Maselga - 1.58; Wilno - 1.26; Sargozero - 1.48 mg / l. In the near-bottom layers, the presence of hydrogen sulfide was found to be from 2 to 50 µg / l. In the sediments of the lakes, the content of reduced sulfur was different - Maselga - 0.35; Wilno - 0,18; Sargo Lake - 0.23%. The limiting factor of

*sulfate reduction in these lakes is small concentrations of sulphates and incompleteness of the destruction of organic matter.*

**Keywords:** *sulfate reduction, sulfur compounds, bottom sediments, small lakes, Kenozersky National Park, Arkhangelsk Region.*

## Введение

Сера занимает заметное место в составе Земли. Она является одним из важнейших в геохимическом отношении элементов. По содержанию в среднем химическом составе Земли данный элемент занимает шестое место. Почти во всех поверхностных водах сульфаты являются одним из важнейших анионов. Если в воде создаются анаэробные условия из-за затраты кислорода на минерализацию органического вещества, то возможно появление образующегося в ходе сульфатредукции сероводорода. Наличие последнего в больших количествах при активизации данного процесса, особенно при одновременном возникновении заморных явлений, приводят к нарушению экологического равновесия в экосистемах. Поэтому изучение сульфатредукции является особенно значимым для малых пресноводных озер Архангельской области, часть из которых расположена на территориях, уникальных по своему местоположению и природным характеристикам, и имеющих важное питьевое и рекреационное значение. Цель данной работы – выявление закономерностей поведения серы в биогеохимических процессах, протекающих в воде и донных отложениях малых низкоминерализованных пресноводных озер, не подверженных прямому антропогенному воздействию, на примере водоемов Кенозерского национального парка Архангельской области.

## 1. Характеристика района и методы исследования

Климат района расположения Кенозерского национального парка (КНП) слабо континентальный с продолжительной многоснежной умеренно холодной зимой. Он формируется под воздействием арктических морей и интенсивного атмосферного западного переноса. КНП имеет уникальное расположение на границе Балтийского кристаллического щита и Русской платформы. Структурно-денудационный рельеф характерен для карбонатного плато с минимальной мощностью четвертичных отложений. Плато представляет собой плоскую равнину, сложенную с поверхности преимущественно ледниковыми валунными суглинками и песками. По нему разбросаны скопления валунов – следов деятельности ледников, неоднократно в течение миллиона лет покрывавших территорию Парка. Нами были изучены три малых озера на территории Парка: Масельское, Саргозеро (бассейн Балтийского моря) и Вильно (бассейн Белого моря) [1]. Все происходящие в них процессы протекают в естественных условиях. Трофический статус кенозерских озер по основным гидрохимическим и гидробиологическим показателям определен как мезотрофный. Морфометрические и некоторые гидрохимические характеристики озер приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Морфометрические [2] и некоторые гидрохимические характеристики озер**

| Характеристики                         | Озера      |         |           |
|----------------------------------------|------------|---------|-----------|
|                                        | Масельское | Вильно  | Саргозеро |
| Длина, км                              | 6,5        | 3,0     | 2,0       |
| Наибольшая ширина, км                  | 1,0        | 1,4     | 1,0       |
| Средняя глубина, м                     | 2,9        | 2,3     | 3,3       |
| Наибольшая глубина, м                  | 16,0       | 5,0     | 8,2       |
| Площадь зеркала озера, км <sup>2</sup> | 3,44       | 2,70    | 1,5       |
| Объем озера, км <sup>3</sup>           | 0,01013    | 0,00577 | 0,005     |

|                     |     |     |     |
|---------------------|-----|-----|-----|
| Минерализация, мг/л | 35  | 35  | 44  |
| pH                  | 6,8 | 7,1 | 6,9 |

Пробы воды отбирались в соответствии с [3] послойно на выбранных в качестве реперных станциях исследуемых озер с помощью горизонтального поликарбонатного батометра в период с 2008 по 2013 годы. Пробы донных отложений (ДО) отбирались согласно [4] послойно с помощью ударной прямоточной грунтовой трубки с внутренним диаметром 50 мм, длиной 1 м с шагом 5 см (реже 1–2 см). Определение сероводорода в воде осуществлялось фотометрически, относительная погрешность измерения не превышает 10 % [5]. Сульфаты – методом ионной хроматографии на жидкостном хроматографе LC-20 Prominence, погрешность метода 15% [6]. Формы серы в донных отложениях определялись по апробированной методике [7].

## 2. Результаты и обсуждение

Глубоководные станции оз. Масельского в зимний и летний периоды стратифицированы – гипolimнион распространяется до 14 (16) м, на мелководных анаэробный слой приурочен к придонному горизонту или совсем отсутствует (рис. 1).

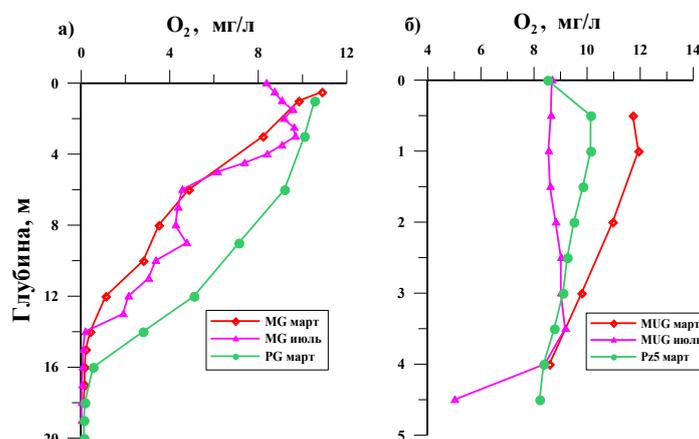


Рис. 1. Распределение кислорода в воде на глубоководных станциях (а) и мелководных (б) станциях оз. Масельское

Среднее содержание сульфатов в воде озера Масельское составляет 1,62 мг/л. Несколько большее значение концентраций сульфатов отмечено для зимнего периода исследований – 1,70 мг/л, летом в водах снижается количество этих ионов в среднем до 1,56 мг/л (рис. 2).

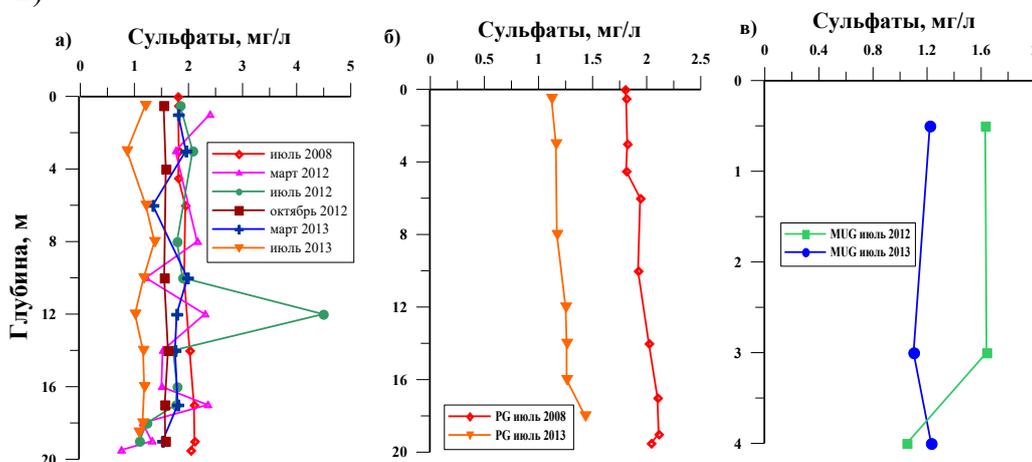


Рис. 2. Пространственное распределение сульфатов в воде оз. Масельское на глубоководных станциях MG (а) и PG (б) и на мелководной станции MUG (в)

Содержание сульфатов различно для двух глубоководных станций озера – в северной части (ст. МG) их количество равно в среднем 1,60 мг/л (рис. 2 а), а в западной (ст. РG) – 1,70 мг/л (рис. 2 б); на мелководном участке (ст. МУG) меньше – 1,16 мг/л (рис. 2 в). Но в целом по всей акватории озера сульфаты распределены относительно равномерно и их концентрации не велики, что может свидетельствовать о схожести источников поступления данных ионов в озеро, прежде всего, с дождевыми и тальными водами (количества сульфатов, измеренные нами в отобранных пробах снега, составляли 1,2-2 мг/л). На станции РG по мере погружения в водную толщу не наблюдается значимых изменений количеств сульфатов (рис. 2 б). Мелководная станция МУG отличается несколько меньшими количествами сульфатов по сравнению с глубоководными участками; в вертикальном распределении данных ионов вариации незначительны и отмечены лишь в придонном слое (рис. 2 в).

Глубоководный участок в северной части озера МG отличается разнообразным вертикальным профилем в распределении сульфатов (рис. 2 а). Наиболее значительные вариации в распределении сульфатов отмечены в 2012 году. В период осенней гомотермии (октябрь), характеризующийся перемешиванием воды в водоеме, отмечено равномерное распределение этих ионов – концентрации их практически одинаковы от верхних слоев воды до ее нижних горизонтов и изменяются в интервале 1,54-1,62 мг/л. Наблюдалось некоторое снижение содержания сульфатов по мере погружения к придонным горизонтам – от 2,00 до 1,00 мг/л (март) и от 2,50 до 0,75 мг/л (июль). Как было сказано выше в период зимней и летней стагнации водная толща на данной станции стратифицирована, анаэробная зона (гиполимнион), характеризующаяся практически полным исчерпанием кислорода, имеет границу с верхними аэрируемыми слоями в районе 14 м (рис. 1 а). Для горизонта 12 м зафиксирован максимум в содержании сульфатов по сравнению с прилегающими слоями водной толщи в оба климатических сезона – 2,30 мг/л в марте и 4,50 мг/л в июле, что в 2 и почти 4 раза соответственно превышает среднюю концентрацию этих ионов для эпилимниона данной глубоководной станции. Эта особенность связана с деятельностью фототрофных серных бактерий, окисляющих диффундирующий сероводород. Этот горизонт воды расположен между аэробной и анаэробной зонами (микроаэрофильная зона) и служит нижней границей фотического слоя, то есть здесь создаются условия, оптимальные для развития данного вида микроорганизмов. В остальные годы исследований концентрация сульфатов изменялась по водной толще на станции МG без явно выраженных максимумов, немного уменьшаясь к придонным горизонтам.

На глубоководных участках озер Вильно и Саргозеро концентрация кислорода постепенно снижается к придонному слою, где наблюдается полное исчерпание кислорода и развитие анаэробных условий. Однако, в некоторых случаях для обоих озер воды были аэрированы вплоть до поверхности донных отложений; содержание кислорода в придонных водах составляло 4 мг/л и выше.

Среднее содержание сульфатов в воде озер Вильно и Саргозеро составляет 1,31 и 1,48 мг/л соответственно, что несколько меньше данного показателя для вод озера Масельского. Данные ионы распределены по водной толще озер Вильно (V1) и Саргозеро (S1) относительно равномерно (рис. 3), заметного снижения к придонным слоям не отмечается.

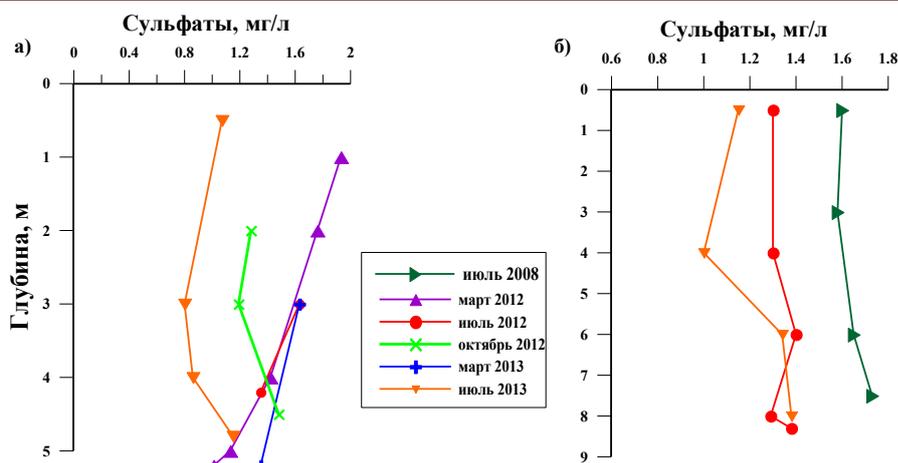


Рис. 3. Распределение сульфатов в воде озер Вильно (а) и Саргозеро (б)

Как и для оз. Масельгского, несколько большие концентрации сульфатов зафиксированы для этих озер в зимний период – 1,46 и 1,71, по сравнению с летними концентрациями 1,19 и 1,39 мг/л. Осенний период для озера Вильно характеризуется значениями сульфатов 1,32 мг/л (рис. 4а), что практически соответствует среднему содержанию этих ионов в зимний и летний периоды. Данный факт косвенно свидетельствует о наличии активного перемешивания озерных вод во все сезоны.

Для глубоководных станций (MG и PG) оз. Масельгского средняя концентрация сульфидов в воде составляет 6,80 мг/л, при относительно большой вариабельности значений. Как было отмечено ранее, водная толща этих станций стратифицирована зимой и летом. Аэробная зона озера характеризуется отсутствием сульфидов, но периодически отмечено присутствие микроколичеств (до 6 мкг/л) сероводорода вплоть до поверхностного слоя даже в летний период [8, 9].

В гипolimнионе к придонным слоям отмечается увеличение концентраций сероводорода (сульфидов) максимально до 50 мкг/л, причем эти концентрации зафиксированы в летний период исследований (рис. 4).

В период весенней и осенней гомотермии в результате перемешивания вод сероводород распределяется относительно равномерно по водному столбу, но концентрации его близки к минимальным. При создании анаэробных условий наблюдается увеличение концентрации сероводорода и сульфидов с 4 до 16 мкг/л. Одновременно с увеличением количеств сероводорода уменьшается содержание сульфатов с 2 до 1 мг/л.

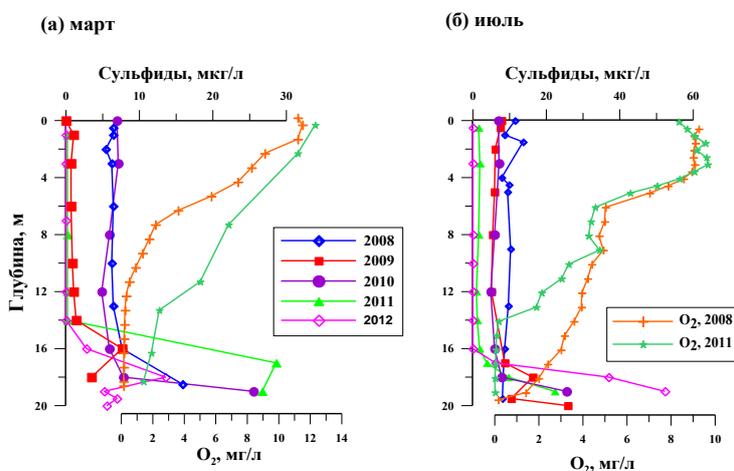


Рис. 4. Распределение сульфидов и кислорода в воде глубоководной станции (MG) оз. Масельгское

Выявленные небольшие концентрации сероводорода (16 мкг/л) в придонном горизонте волной толщи говорят о не интенсивном протекании сульфатредукции, что подтверждается данными малой численности сульфатредуцирующих бактерий – около 10 клеток на см<sup>3</sup> [10]. Но при этом выявлен максимум концентрации сульфатов (4,46 мг/л) на глубине 12 м на границе аэробно-анаэробной зон. Концентрация эта превышает количества сульфатов в прилегающих к пограничной зоне слоев воды более, чем в 2 раза. Ввиду отсутствия других источников поступления данных ионов, можно предположить, что сульфаты образуются в результате окисления в микроаэрофильных условиях диффундировавшего сероводорода. Так как продуцирования H<sub>2</sub>S в водной толще не значительно, следовательно, источником его поступления могут выступать ДО.

Для мелководных станций оз. Масельгское ввиду отсутствия стратификации водной толщи заметного продуцирования сероводорода не отмечено. В летний период при аэрации вод концентрации сульфидов близки к минимально определенным значениям, и лишь незначительно увеличиваются к придонному слою до 3 мкг/л. В зимний период вся водная толща содержит сероводород в микроколичествах – до 5 мкг/л.

В воде озер Вильно и Саргозеро тенденции в распределении сульфидов в водной толще в целом противоположны тенденциям в воде мелководных станций оз. Масельгского. В зимний период – присутствие сероводорода в водной толще обоих озер не зафиксировано вплоть до нижних горизонтов. Летний период отличается наличием сероводорода по всему столбу водной толщи, его концентрация достигает нескольких мкг/л. Периодически в придонном слое содержится H<sub>2</sub>S до 30 мкг/л и 18 мкг/л для воды оз. Вильно и Саргозеро соответственно. Связано это с развитием сульфатредукции, несмотря на незначительную глубину станций отбора. Для воды оз. Вильно истощение кислорода приводит к появлению сероводорода в количестве до 5 мкг/л, что сопровождается также и сокращением количества сульфатов почти в 2 раза. Затраты кислорода, очевидно, связаны с окислением поступающего органического вещества, источником которого служит наземно-водная растительность, произрастающая в больших количествах на дне данных водоемов.

Общее содержание серы в отложениях исследуемых озер различно. Наименьшие ее количества отмечены для осадков мелководной станции МУГ оз. Масельгское, что обусловлено литологическим составом этих отложений. Грунты же глубоководных участков этого озера, аккумулируя поступающие вещества, содержат больше общей серы в среднем в 3 раза, чем его мелководные участки. Неглубокая станция Саргозера (S3) обогащена серой в 4 раза по сравнению с его глубоководным участком (ст. S1) (табл. 2). Данная станция расположена в заливе в южной части озера, в более гидродинамически спокойном месте. Здесь на мелководье создаются благоприятные условия для произрастания различного рода растительности как водной, так и наземной, которая при отмирании вносит существенный вклад в качественный состав органического вещества отложений. В целом на этом участке количество ОВ (в частности С<sub>орг</sub>) в среднем в 1,4 раза больше, чем в осадках глубоководной части, а доля органической составляющей превышает 99 % от общего его содержания в грунте. Повышение количества серы и ОВ при отмирании растительности приводят к активизации процесса сульфатредукции на мелководном участке Саргозера в сравнении с его глубоководной частью. Следствием более активного протекания процесса восстановления сульфатов является увеличение как количества восстановленных форм серы, так и ее общего содержания в донных отложениях. Отметим, что общая сера включает в себя соединения восстановленной серы (ΣS<sub>H<sub>2</sub>S</sub>) – продукты трансформации бактериального сероводорода, куда входят кислоторастворимые сульфиды (S<sup>2-</sup>), элементная (S<sup>0</sup>), пиритная сера (S<sub>пирит</sub>), также сера в составе органических соединений (S<sub>орг</sub>) [11] и остаточные сульфаты (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

Среди соединений серы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> составляют менее 50 % от общего ее содержания. Среднее их количество – 0,16 % для озер КНП. По используемой нами методике определяется количества сульфатов как в жидкой, так и в твердой фазах осадков. Расход сульфатов иловых

вод на процесс сульфатредукции поддерживается переходом их в иловую воду из твердой фазы [12]. Наиболее важным фактором для протекания и активизации процесса сульфатредукции наряду с обеспеченностью органическим веществом является содержание сульфатов в иловых водах.

Таблица 2

Усредненные значения содержания  $\sum \text{SH}_2\text{S}$  в донных отложениях и распределение форм в ее составе и сульфатов в твердой фазе и иловой воде

| Озеро       | Станция | Глубина, м | $\sum \text{SH}_2\text{S}$ % | % от общего содержания серы | содержание форм, % от восстановленной серы |              |                           |                         | $\text{SO}_4^{2-}$ , % | $\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л |      |
|-------------|---------|------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|--------------|---------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------|------|
|             |         |            |                              |                             | $\text{S}^{2-}$                            | $\text{S}^0$ | $\text{S}_{\text{пирит}}$ | $\text{S}_{\text{орг}}$ |                        | зима                      | лето |
| Масельгское | MG      | 19         | 0,30                         | 66                          | 7                                          | 5            | 16                        | 72                      | 0,16                   | 4,22                      | 1,00 |
|             | PG      | 20         | 0,35                         | 55                          | 5                                          | 3            | 18                        | 74                      | 0,29                   | -                         | -    |
|             | MUG     | 5          | 0,04                         | 69                          | 9                                          | 2            | 31                        | 58                      | 0,02                   | -                         | -    |
|             | Pz5     | 5          | 0,19                         | 61                          | 3                                          | 2            | 26                        | 69                      | 0,12                   | -                         | -    |
| Вильно      | V1      | 5          | 0,18                         | 69                          | 5                                          | 2            | 16                        | 77                      | 0,07                   | 1,78                      | -    |
| Саргозеро   | S1      | 8,5        | 0,17                         | 69                          | 3                                          | 3            | 18                        | 76                      | 0,08                   | 1,41                      | -    |
|             | S3      | 1,8        | 0,36                         | 50                          | 4                                          | 1            | 26                        | 69                      | 0,36                   | -                         | -    |

«-» – нет данных

Для озер Вильно и Саргозеро среднее количество сульфатов в ДО составляет немногим более 1 мг/л (табл. 2), что близко концентрациям этих ионов в водной толще данных водоемов (рис. 4). Для глубоководной станции оз. Масельгского сульфатов в иловой воде в 2,5-3 раза больше, чем в поверхностной воде, но и эти значения не велики.

Наибольшие количества  $\sum \text{SH}_2\text{S}$  в отложениях озер Масельгское, Вильно и Саргозеро содержатся в поверхностном слое. Доминирующей формой среди соединений восстановленной серы для исследованных озер является органическая, далее следуют сульфидные формы (табл. 2). Также для этих горизонтов отмечено наибольшее содержание сульфатов в иловой воде, численности СРБ [10]. Для глубоководной станции (MG) оз. Масельгское скорость процесса в донных отложениях 1,21 мг S/ (дм<sup>3</sup> сут) [10], что сопоставимо со скоростью сульфатредукции в оз. Кизаки (Япония) 0,97 мг S/ (дм<sup>3</sup> сутки), сульфаты – около 2 мг/л [13] и несравнимо больше, чем величина этого показателя в осадках водоемов с близкими или большими значениями концентраций сульфатов: Байкал – 0,02-0,20 мг S/ (дм<sup>3</sup> сут) [14]; озеро Мичиган (Северная Америка) – 0,11 мг S/ (дм<sup>3</sup> сут) [15]. Подобные различия в скорости сульфатредукции, предположительно, связаны с недостаточной обеспеченностью отложений данных озер как органическим веществом в целом, так и лабильной его составляющей в частности. С одной стороны, в результате его практически полной аэробно-анаэробной деструкции в водной толще при значительной глубине водоема (оз. Байкал, Мичиган). С другой стороны, при небольшой глубине водоема с незначительной деструкцией ОВ, не обеспечивающей поступление низкомолекулярных соединений.

## Выводы

Анализ пространственно-временного распределения сульфатов в воде трех пресноводных озер на территории Кенозерского национального парка выявил близость величины этого показателя для всех исследованных водоемов – во все периоды исследований содержание сульфатов не превышало 2 мг/л. Несмотря на расположение изучаемых озер на разных геологических структурах, их воды содержат соизмеримые количества сульфатов. Это свидетельствует об общем и основном источнике их поступления – атмосферных осадках и талых водах. В придонных слоях воды исследованных озер прослеживается тенденция к продуцированию сероводорода, сопровождающемуся сокращением количеств сульфатов, низкое содержание которых в водах данных водоемов является сдерживающим фактором для активизации процесса сульфатредукции.

Для мелководных озер КНП лимитирующим фактором протекания сульфатредукции также является незавершенность деструкции органического вещества в толще воды, и в большей степени малые концентрации сульфатов. Глубоководные станции оз. Масельского, выступая в роли аккумуляторов поступающих веществ, содержат сульфатов в иловых водах их отложений несколько больше, чем на мелководье.

### Библиографический список

1. Природное и культурное наследие Кенозерского национального парка: сб. науч. ст. / Е. Ф. Шатковская, С. В. Торхов, Д. В. Тормосов и др. – Петрозаводск : ПетроПресс, 2002. – 175 с.
2. Козьмин А. К. Рыбохозяйственная характеристика озер Архангельской области / А. К. Козьмин, В. В. Шатова. – Архангельск : Изд-во АГМА, 1997. – 80 с.
3. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб. Введен впервые 2001-07-01. – М., 2001. – 48 с.
4. ГОСТ 17.1.5.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. Введен 1982-01-01. – М. : Изд-во стандартов СССР, 1980. – 5с.
5. РД 52.24.450-2010. Массовая концентрация сероводорода и сульфидов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином. – Ростов-на-Дону : Росгидромет, 2010. – 50 с.
6. ПНД ф 14.1:2:4.132-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации анионов: нитрита, нитрата, хлорида, фторида, сульфата и фосфата в пробах природной питьевой и сточной воды методом ионной хроматографии. – Москва, 2008. – 21с.
7. Волков И. И. Методы определения различных соединений серы в морских осадках / И. И. Волков, Н. Н. Жабина; под ред. Э. А. Остроумова // Химический анализ морских осадков. – М. : Наука, 1980. – С. 5–27.
8. Кокрятская Н. М. Процесс сульфатредукции как составная часть биогеохимического цикла серы лимнических экосистем (на примере озера Масельского, Кенозерский национальный парк, Архангельская область) / Н. М. Кокрятская, К. В. Титова // Материалы международного симпозиума «Экология арктических и практических территорий». – 2010 г. – С. 86–88.
9. Титова К. В. Соединения серы в воде и донных осадках малых озер юго-запада Архангельской области / К. В. Титова, Н. М. Кокрятская // Вестник Московского государственного областного университета. – 2013. – № 2. – С. 101–105.
10. Кокрятская Н. М. Сезонные биогеохимические и микробиологические исследования малых озер таежной зоны северо-запада России (Архангельская область) / Н. М. Кокрятская, С. А. Забелина, А. С. Саввичев, О. Ю. Морева, Т. Я. Воробьева // Водные ресурсы. – 2012. – Т. 39. – № 1. – С. 78–91.
11. Остроумов Э. А. Метод определения форм восстановленной серы в отложениях Черного моря / Э. А. Остроумов // Труды Ин-та океанологии АН СССР. – 1953. – Т. 7. – С. 57–69.
12. Волков И. И. Геохимия серы в осадках океана / И. И. Волков. – М. : Наука, 1984. – 272 с.
13. Li J. H. Sulfate reduction in profundal sediments in Lake Kizaki, Japan / J. H. Li, S. Takii, R. Kotakemori, H. Hayashi // Hydrobiologia. – 1996. – Volume 33. – P. 201–208.
14. Намсараев Б. Б. Геохимическая деятельность сульфатредуцирующих бактерий в донных осадках озера Байкал / Б. Б. Намсараев, Л. Е. Дулов, Т. И. Земская, Е. Б. Карабанов // Микробиология. – 1995. Т. 64. – № 3. – С. 405–410.
15. Намсараев Б. Б. Микробиологические процессы круговорота углерода и серы в донных осадках озера Мичиган / Б. Б. Намсараев, В. А. Самаркин, К. Нельсон, В. Клампп, Л. Бухгольц, К. Ремсен, Ч. Майер // Микробиология. – 1994. – Т. 63. – Вып. 4. – С. 730–739.



*В. В. Татаринов<sup>^1</sup>, Е. А. Финкельштейн<sup>^2</sup>, А. С. Макшаков<sup>^3</sup>*

## ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА В ОДНОРОДНОЙ МАТРИЦЕ СУЛЬФИДНОГО МИНЕРАЛА\*

**Аннотация.** Предложен подход, позволяющий оценить основной состав самородного золота во включениях размером менее 3 мкм в сульфидных минералах. Процедура предполагает измерения по центру включения и на различном расстоянии от него. Содержание Au и Ag во включении определяется путём экстраполяции тренда зависимости содержания элементов включения в сравнении с содержаниями элементов матрицы.

**Ключевые слова:** рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ, РСМА, самородное золото, пробность, сульфиды, пирит, арсенопирит.

**Об авторах:**

<sup>^1</sup> инженер-исследователь, аспирант, Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: tatarinov@igc.irk.ru

<sup>^2</sup> м.н.с., Институт динамики систем и теории управления им. В.М. Матросова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, e-mail: finkel@icc.ru

<sup>^3</sup> к.г.-м.н., с.н.с., Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, makshakov@igc.irk.ru

V. V. Tatarinov, E. A. Finkelstein, A. S. Makshakov

## ELECTRON PROBE X-RAY MICROANALYSIS OF FINELY DISPERSED GOLD IN A HOMOGENEOUS MATRIX OF A SULFIDE MINERAL

**Abstract.** An approach is proposed that makes it possible to estimate the main composition of native gold in inclusions less than 3 μm in sulfide minerals. The analysis procedure involves measuring the center of the inclusion and at a different distance from it. The content of Au and Ag in the inclusion is determined by extrapolating the trend of the dependence of the contents of the inclusion elements in comparison with the contents of the elements of the matrix.

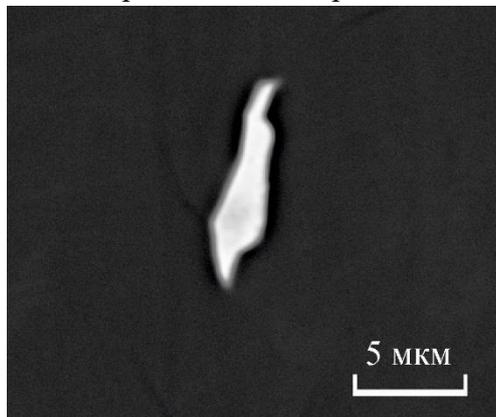
**Keywords:** Electron probe X-ray microanalysis, EPMA, gold, fineness, sulphides, pyrite, arsenopyrite.

### Введение

Особое внимание при изучении условий формирования золоторудных месторождений и процессов, при которых происходит концентрирование благородных металлов, уделяется проблеме тонкодисперсного самородного золота в сульфидных минералах (пример включения приведён на рис. 1). Наиболее интересны в этом отношении арсенопирит и пирит – основные минералы-концентраторы золота на ряде месторождений [1-6]. Изучение форм нахождения Au в них имеет непосредственное отношение к методам обогащения руд, а именно, позволяет оценить количество Au, которое может быть извлечено и которое останется в виде потери в хвостах. Размерность золотин, вещественный состав руд, и типы минералов, с которыми ассоциирует золото, влияют на выбор схемы их обогащения.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 18-33-00369 мол\_а и 17-05-0095 А), МП СО РАН № 64 (0350-2018-0001) и с использованием научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН (г. Иркутск).

Среди методов локального анализа метод рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) наиболее широко распространён для диагностики и количественного определения состава тонкодисперсных включений, поскольку обладает рядом преимуществ, в частности обеспечивает локальность анализа на уровне 1 мкм, позволяет получать карты распределения интенсивности сигнала в обратно-рассеянных электронах и рентгеновских лучах характеристического излучения элементов, обеспечивая высокую точность определения содержания основных компонентов 1-5 отн. % и сравнительно небольшое время измерений (экспозиция 5-30 с). Таким образом, РСМА на сегодняшний день является наиболее информативным методом локального анализа.



**Рис. 1.** Включение самородного золота в арсенипирите Наталкинского месторождения. Изображение дано в обратно-рассеянных электронах

В литературе описаны попытки анализа микронных частиц размером, сопоставимым с областью генерации рентгеновского излучения (до 3-5 мкм) [7-10]. Эти исследования обычно касались частиц, собранных на поверхность фильтров, проводящего скотча, металлической подложки или запрессованных в шайбу из эпоксидной смолы. В основу этих исследований были положены аппроксимированные модели функции распределения рентгеновского излучения по объему исследуемой частицы. Однако упомянутые работы, как правило, не затрагивали проблему определения состава микровключений в матрицах, при котором необходимо проводить разделение аналитического сигнала

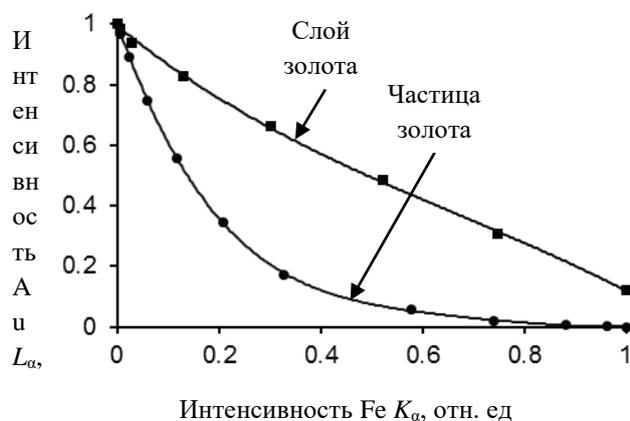
элементов матрицы и элементов включения.

Для оценки влияния гомогенной матрицы на интенсивность аналитического сигнала в данной работе был использован метод Монте-Карло, который применяется для описания явлений генерации рентгеновского излучения при РСМА начиная с 70-х годов прошлого столетия [11, 12] и позволяет оценить зависимость интенсивности рентгеновского излучения, как от состава, так и от размера включений.

Для оценки влияния гомогенной матрицы на интенсивность аналитического сигнала в данной работе был использован метод Монте-Карло, который применяется для описания явлений генерации рентгеновского излучения при РСМА начиная с 70-х годов прошлого столетия [11, 12] и позволяет оценить зависимость интенсивности рентгеновского излучения, как от состава, так и от размера включений.

## 1. Моделирование траекторий электронов методом Монте-Карло

В основу моделирования траекторий электронов при РСМА положена модель Монте-Карло, предложенная Лавом, Коксом и Скоттом [12], в которой учитывается только одна пространственная координата  $z$  в глубину образца. Ранее в работе [13] нами был реализован двумерный аналог трёхмерной модели [12] Монте-Карло и создана модель анализа частицы золота квадратного сечения в матрице арсенипирита. Это позволило рассчитать область генерации рентгеновского излучения в образце и путём её сопоставления с экспериментальными данными определить диаметр электронного зонда. Несмотря на то, что при различных диаметрах зонда величины интенсивностей элементов микровключения и элементов матрицы отличаются, было установлено, что ли-



**Рис. 2.** Расчётные интенсивности аналитического сигнала элемента включения (Au) в сравнении с интенсивностями сигнала элемента матрицы (Fe) для кубической частицы и слоя золота в арсенипирите

нейные тренды, аппроксимирующие эти зависимости, близки и сходятся в области, где содержание элемента матрицы стремится к нулю. Таким образом, основной состав микровключений (в нашем случае Au и Ag), размер которых меньше области генерации рентгеновского излучения, может быть определён путём экстраполяции построенного линейного тренда в эту область. Предложенный способ был проверен в работе [13] на образце пирита с напылённым слоем чистого золота, экспериментальные данные хорошо согласуются с расчётами методом Монте-Карло.

В данной работе были приняты во внимание все три пространственные координаты траекторий электронов в среде в соответствии с формулами [14]. Алгоритм вычислений реализован на языке C+ для ОС Windows. Траектория электрона была поделена на 50 интервалов. Разыгрывалось от 2.5 тыс. до 20 тыс. траекторий электронов в зависимости от среднего атомного номера среды, это обеспечило погрешность статистических вычислений для оценки фактора обратного рассеяния на уровне 1 % и менее.

По результатам моделирования были построены тренды, аппроксимирующие зависимость интенсивности излучения элемента включения и элемента матрицы. Установлено, что характер этих зависимостей для кубической частицы и слоя золота (в качестве которого, может выступать, например, трещина в минерале, заполненная золотом) существенно отличается (рис. 2).

## 2. Аппаратура и условия измерения

Измерения проводили с использованием микроаналитического комплекса Superprobe JXA-8200 (Jeol Ltd., Япония), оснащённом кристалл-дифракционными спектрометрами с волновой дисперсией и энергодисперсионным спектрометром EX-84055MU (Jeol Ltd., Япония). Угол отбора рентгеновского излучения равен 40°.

Время измерений составляло 5-30 с. На спектрометрах с волновой дисперсией фон измеряли с обеих сторон от пика. Измерения выполняли при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 10 нА. Каналы оснащены отпаянными ксеноновыми и проточными аргон-метановыми счётчиками. Для измерения интенсивности аналитических линий Au  $L_{\alpha}$ , Fe  $K_{\alpha}$  и As  $K_{\alpha}$  использовался кристалл LiF(200), а для измерения аналитических линий Ag  $L_{\alpha}$  и S  $K_{\alpha}$  использовался кристалл PET. Для расчёта поправок на матричные эффекты использовали метод ZAF-коррекции, который имеется в программном обеспечении используемого микроанализатора.

Образцы готовили в виде полированных шайб (монтированных брикетных форм диаметром 18 мм и высотой 10 мм) с запрессованными в них с помощью эпоксидной смолы минеральными зёрнами и аншлифов из цельных кусков породы. Образцы напыляли проводящим углеродным покрытием на установке QR150R ES (Quarum Technologies Ltd., Великобритания). Толщина покрытия составляла приблизительно 20 нм. В качестве стандартных образцов использовались пирит и арсенопирит, а также образцы чистого золота и сплавов золота с серебром.

## 3. Результаты и обсуждение

Зёрна арсенопирита с включениями самородного золота были отобраны из руд на центральном участке месторождения Наталкинское (Магаданская область, Россия). Анализ крупных золотин размером более 3 мкм показал, что пробность золота в выбранных зёрнах арсенопирита составляет 780-800%. В свою очередь, анализ тонкодисперсных включений микронных и субмикронных размеров практически невозможен без захвата матрицы областью генерации рентгеновского излучения, так как часть электронов возбуждает не только элементы микровключения, но и элементы окружающей его матрицы, поэтому пробность золота в таких включениях можно оценить только путём исключения из результатов анализа элементов матрицы и последующим нормированием содержаний элементов микровключе-

ния для приведения их суммы к 100%. Однако неопределённость оценки содержаний в этом случае неизвестна. Поэтому нами был разработан способ, позволяющий оценить погрешность определения основного состава таких включений в гомогенной матрице.

Для этого были проведены серии замеров тонкодисперсных включений золота, причём измерения выполнялись как по центру микровключений, так и на различном расстоянии от него вплоть до нулевых значений концентрации элементов микровключения. Экстраполяция трендов, аппроксимирующих зависимость интенсивности элементов микровключения и интенсивности элементов матрицы, в область нулевых содержаний матрицы соответствуют значениям, полученным при измерении массивных образцов. В частности, экстраполяция тренда Au-Fe (рис. 3) по проведённым замерам в область нулевых содержаний Fe показала, что содержание Au в тонкодисперсном включении составляет  $79.5 \pm 1.1$  мас. %. В свою очередь, исключение элементов матрицы и нормировка содержаний для набора данных (табл. 1), по которым построен тренд на рис. 3, приводит к оценке среднего содержания золота  $76.59 \pm 5$  мас. %. Таким образом, определение содержания Au во включении с помощью построенных трендов приводит к более достоверной оценке с меньшей неопределённостью.

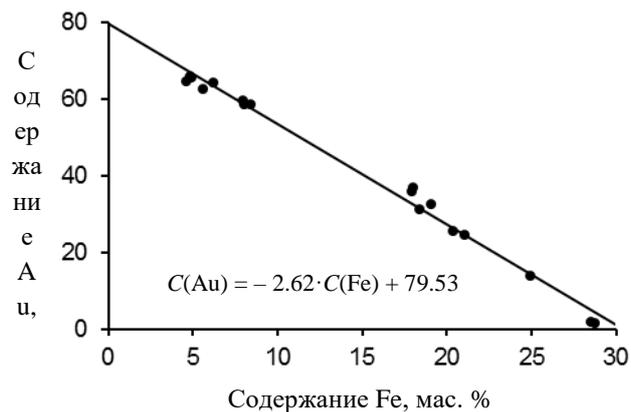


Рис. 3. Тренд содержаний Au-Fe, полученный при проведении серии измерений

Таблица 1

Результаты количественного РСМА тонкодисперсного включения золота в арсенопирите (измерения в точках на различном расстоянии от центра включения золота)

| № п/п | Au, мас. % | Ag, мас. % | Fe, мас. % | As, мас. % | S, мас. % |
|-------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| 1     | 66.04      | 18.21      | 4.81       | 9.66       | 1.97      |
| 2     | 65.68      | 17.38      | 4.89       | 10.10      | 2.02      |
| 3     | 62.51      | 18.04      | 5.55       | 8.73       | 2.09      |
| 4     | 64.51      | 18.37      | 4.62       | 9.06       | 1.88      |
| 5     | 64.45      | 17.86      | 6.23       | 10.04      | 2.61      |
| 6     | 59.73      | 17.03      | 7.93       | 9.73       | 5.43      |
| 7     | 58.59      | 16.53      | 8.39       | 9.50       | 5.95      |
| 8     | 58.58      | 16.96      | 8.00       | 10.11      | 5.17      |
| 9     | 36.85      | 9.60       | 18.02      | 25.69      | 9.93      |
| 10    | 36.00      | 10.58      | 17.91      | 24.02      | 8.78      |
| 11    | 32.73      | 9.06       | 19.05      | 28.07      | 9.64      |
| 12    | 31.34      | 8.25       | 18.38      | 27.60      | 10.38     |
| 13    | 25.55      | 7.40       | 20.34      | 31.52      | 12.21     |
| 14    | 24.64      | 6.71       | 21.01      | 29.20      | 11.69     |
| 15    | 14.00      | 3.42       | 24.91      | 38.66      | 13.67     |
| 16    | 1.96       | 1.01       | 28.51      | 41.67      | 15.14     |
| 17    | 1.57       | 1.02       | 28.69      | 43.35      | 15.49     |

### Заключение

Предложен подход, позволяющий провести оценку основного состава тонкодисперсных включений самородного золота микронных и субмикронных размеров в матрице сульфидного минерала на примере пирита и арсенопирита для случая, когда область генерации рентгеновского больше, чем размер включений. Метод основан на экстраполяции трендов содержаний элементов включения и элементов матрицы в область, где содержание элемен-

тов матрицы стремится к нулю. Обоснование способа выполнено с помощью расчётов интенсивности рентгеновского излучения путём моделирования траекторий электронов в образце методом Монте-Карло.

Применение предложенного способа было продемонстрировано на примере РСМА включений природного золота в арсенопирите. Такой подход позволил оценить пробность золота (содержание Au и Ag) в тонкодисперсных включениях Наталкинского месторождения размером около 1 мкм и несколько меньше.

### Библиографический список

1. Cook N. J. Concentrations of invisible gold in the common sulfides / N. J. Cook, S. L. Chryssoulis // *The Canadian Mineralogist*. – 1990. – V. 28. – № 1. – С. 1-16.
2. “Invisible,, gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit / Palenik C. S. [et al.] // *American Mineralogist*. – 2004. – V. 89. – № 10. – P. 1359-1366.
3. Solubility of gold in arsenian pyrite / M. Reich [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – V. 69. – № 11. – P. 2781-2796.
4. Таусон В. Л. Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных / В. Л. Таусон, Э. Е. Лустенберг // *Геохимия*. – 2008. – № 4. – С. 459-464.
5. Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов / В. Л. Таусон [и др.] // *Геология и геофизика*. – 2014. – Т. 55 – № 2. – С. 350-369.
6. Кравцова Р. Г. Формы нахождения золота, платины и палладия в арсенопиритах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) / Р. Г. Кравцова, В. Л. Таусон, Е. М. Никитенко // *Геохимия*. – 2015. – № 11. – С. 991-999.
7. EDXRS study of aerosol composition variations in air masses crossing the North Sea / J. Injuk [et al.] // *X-Ray Spectrometry*. – 1993. – V. 22. – № 4. – P. 220-228.
8. Jambers W. Single Particle Characterization of Inorganic Suspension in Lake Baikal, Siberia / W. Jambers, R. Van Grieken // *Environmental science & technology*. – 1997. – V. 31 – № 5. – P. 1525-1533.
9. Учет размера частиц при рентгеноспектральном микроанализе твердых осадков снегового покрова / О. Ю. Белозерова [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 1999. – Т. 54 – № 1. – С. 29-33.
10. Belozeroва O. Yu. Electron-probe X-ray microanalysis of individual particles of solid snow sediment with size factor correction / O. Yu. Belozeroва, A. L. Finkelshtein, L. A. Pavlova // *Micron*. – 2003. – V. 34. – № 1. – P. 49-55.
11. Use of Monte Carlo calculations in electron probe microanalysis and scanning electron microscopy: NBS Special publication / US Dept. of Commerce, National Bureau of Standards; Heinrich K. F. J., Newbury D. E., Yakowitz H. (ed.). – Washington, 1976. – № 460. – 164 p.
12. Love G. A simple Monte Carlo method for simulating electron-solid interactions and its application to electron probe microanalysis / G. Love, M. G. C. Cox, V. D. Scott // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1977. – V. 10. – № 1. – P. 7-23.
13. Определение состава микровключений самородного золота в матрице сульфидного минерала при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе / В. В. Татаринев [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 2017. – Т. 21 – № 3. – С. 208-215.
14. Salvat F. PENELOPE-2014: A code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport / F. Salvat, J. M. Fernández-Varea, J. Sempau // *Workshop Barcelona, Spain 29 June – 3 July 2015, OECD Nuclear Energy Agency*. – Barcelona, 2015. – 387 p.



УДК 551.89

*А. В. Терехов<sup>1</sup>, Т. В. Сапелко<sup>2</sup>, М. А. Гусева<sup>1</sup>, Д. Д. Кузнецов<sup>3</sup>, А. В. Лудикова<sup>3</sup>*

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ АНТРОПОГЕННОГО ВЛИЯНИЯ НА НАКОПЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДОН- НЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЁР ЗА ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ ПЕРИОД

**Аннотация.** На примере колонок донных отложений двух озёр – Верхнего и Среднего Суздальских, расположенных на территории Санкт-Петербурга, показана методика расчёта статистически значимых изменений накопления химических элементов за индустриальный период. Для расчётов используется непараметрический критерий Манна-Уитни.

**Ключевые слова:** геоэкология, геохимия, палеолимнология, озёрные отложения, статистика, непараметрические критерии.

**Об авторах:**

<sup>1</sup>И Младший научный сотрудник, Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург, antonvterekhov@gmail.com.

<sup>2</sup>К. г. н., старший научный сотрудник, Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург

<sup>3</sup>К. г. н., научный сотрудник, Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург

*A. Terekhov, T. Sapelko, M. Guseva, D. Kuznetsov, and A. Ludikova*

**A TECHNIQUE FOR DEFINING ANTHROPOGENIC INFLUENCE ON CHEMICAL ELEMENTS CONCENTRATIONS IN LAKE SEDIMENTS DURING THE INDUSTRIAL PERIOD**

**Abstract.** An algorithm for computing of statistically meaningful changes in sedimentation is shown, using an example of bottom sediment cores obtained from two lakes (Verkhnee Suzdalskoe and Srednee Suzdalskoe), located within urban area of Saint Petersburg. The calculation is based on nonparametric statistical testing of X-ray fluorescence data.

**Keywords:** geoecology, geochemistry, paleolimnology, lake sediments, statistics, nonparametric test.

**Введение**

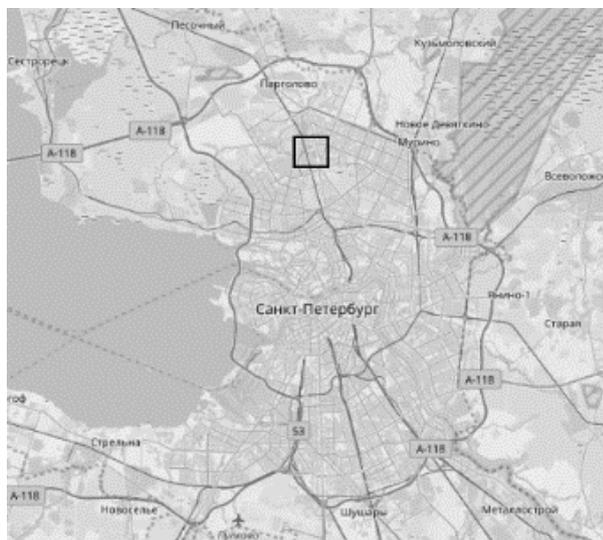
Основным объектом изучения группы палеолимнологии Института озероведения РАН являются донные отложения озёр как источник информации об изменениях природной среды в прошлом. Палеоэкологическое исследование колонок донных отложений значительной мощности позволяет оценить, в том числе, антропогенное воздействие на озёрную экосистему, проследив динамику её компонентов на протяжении длительного времени [1]. В число методов комплексного палеолимнологического исследования входит также геохимический анализ, на основе результатов которого можно определить соотношение антропогенного воздействия на изменение концентраций различных химических элементов в водном объекте с их естественными колебаниями.

Для решения подобной задачи необходимо выделить период времени, когда антропогенное влияние на накопление химических элементов в исследуемой озерной экосистеме либо заведомо отсутствовало, либо было пренебрежимо мало вследствие фонового характера природопользования. Тогда колебания концентраций элементов, происходившие в пределах этого периода, можно будет признать естественными. Для выделения такого периода воспользуемся существующей концепцией «доиндустриального» и «индустриального» периодов [1]. Под последним обычно понимают последние 300 лет, однако в данном исследовании установим границу 500 лет, так как из-за специфики осадконакопления в рассматриваемых водоёмах меньшим промежуткам времени будут соответствовать слишком малые для статистического анализа выборки.

Методика решения задачи при помощи статистического анализа рассмотрена ниже на примере озёр Верхнего и Среднего Суздальских, расположенных на территории Санкт-Петербурга.

## 1. Материалы

В качестве объектов для отработки методики определения антропогенного воздействия были выбраны озёра Верхнее и Среднее Суздальские. Они расположены (Рис. 1) на территории Выборгского рай- Санкт-Петербурга (высоты урезов 23,0 и 22,7 м над уровнем моря, соответственно) и относятся к одним из наиболее крупных естественных водоёмов города. Озёра соединены узкой протокой, по которой осуществляется сток из Верхнего озера в Среднее, из которого, в свою очередь, существует сток в третье озеро каскада – Нижнее Суздальское, не рассматриваемое в данной работе. В настоящее время собственный водосбор двух озёр невелик (единственный крупный приток системы трёх озёр впадает в нижнее из них), его площадь составляет ок. 2 кв. км и занята она, в основном, жилой городской застройкой и зелёными насаждениями.



ме-  
она  
[2].  
то-  
ка-  
ва-

Рис. 1. Местоположение района работ

В ходе полевых работ были отобраны колонки донных отложений Верхнего и Среднего Суздальских озёр. Мощность отобранных кернов составила 2,2 и 4,8 метра соответственно. Помимо литостратиграфического и микропалеонтологических видов анализа, в отобранных образцах были проведены измерения концентраций различных химических элементов рентгенфлуоресцентным методом.

Результаты спорово-пыльцевого анализа, позволяют разделить колонки на части, относящиеся к индустриальному (последние 500 лет, около 10 верхних сантиметров колонок) и доиндустриальному периодам. «Доиндустриальные» части кернов охватывают период около 10 тысяч лет.

## 2. Методы

Анализ литературы, посвященной проблеме определения антропогенного влияния на донные отложения и нормированию их качественного состава позволяет сформулировать следующие основные подходы [3, 4]: геохимический (сравнение с фоновыми значениями), биотический либо токсикологический [5], и интегральный (например, сочетание физико-химических, биоиндикационных и токсикологических методов TRIAD) [6, 7]. Все перечисленные методы направлены на определение нормативов качества донных отложений или на их санитарно-гигиеническую оценку. Так, например, несколько десятилетий продолжают попытки разработать некоторые «допустимые» величины воздействия для донных отложений [3, 8, 9] (по аналогии с применяющимися в природопользовании и в инженерно-экологических изысканиях ПДК и ОДК), которые должны отражать опасности загрязнения для живых организмов.

Другая применяемая форма сравнения – с фоновыми значениями концентраций, которые, либо берутся из таблиц (например, [10]) и носят «ориентировочный» характер, потому как не учитывают геохимический состав водосбора конкретного водного объекта, либо (для малых водных объектов) определяются на месте путём отбора пробы из нижележащих, счи-

тающихся заведомо не подверженными антропогенному влиянию горизонтов донных отложений. В случае, если проба отбирается из слоя малой мощности, существует проблема воспроизводимости результатов: графики распределения концентраций веществ по глубине показывают колебания в довольно широких пределах, следовательно, фоновые пробы, отобранные на различной глубине, могут давать разные концентрации. Если же производится отбор крупной сводной пробы (например, с глубины 0,2 до 1,0 метра), это позволяет усреднить эти «природные» колебания, но по-прежнему не даёт составить представление о величине этих колебаний.

Таким образом, получение превышения каких-либо концентраций в поверхностных пробах над фоновыми (или над нормативными величинами) в  $n$  раз, не даёт основания предполагать, что это превышение больше природных колебаний в прошлом. То же верно и для интегральных показателей, таких как, например, суммарный показатель химического загрязнения почвы  $Z_c$  [11, 12].

Следовательно, существующие подходы к оценке качества донных отложений мало применимы для решения текущей задачи. Для выявления антропогенного воздействия необходимо охарактеризовать амплитуду природных колебаний концентраций (в тот период, когда влияние человека заведомо отсутствует или пренебрежимо мало, то есть в «доиндустриальный период»), а затем проверить, укладывается ли изменчивость концентраций на протяжении «индустриального периода» в эту амплитуду или нет.

С точки зрения статистики измеренные концентрации элементов формируют по две выборки, за доиндустриальный и за индустриальный периоды. Сравнение средних двух выборок не даст желаемого результата, потому как сравниваться будут *выборочные средние*, а не *средние генеральных совокупностей*. Поэтому обратимся к известным статистическим критериям для проверки выборок на равенство среднего. Для проверки сформулируем две статистические гипотезы: нулевую, о том, что обе выборки принадлежат к одной генеральной совокупности, то есть (статистически значимых) различий в осадконакоплении нет, и конкурирующую, о том, что две выборки извлечены из разных генеральных совокупностей, то есть в осадконакоплении за два периода есть различия.

Далее выберем наиболее подходящий статистический критерий. Условно все критерии делятся на две большие группы: на параметрические и непараметрические [13]. Первые используют свойства известных вероятностных распределений – например, нормального. Однако заведомо неизвестно, какому именно закону распределения должны подчиняться концентрации химических элементов в колонке, а математическая проверка формы распределения невозможна для выборок индустриального периода из-за малого их объёма (что верно для многих озёр Северо-Запада европейской части России). Следовательно, необходимо рассматривать непараметрические критерии.

Среди них наиболее применимым представляется U-критерий Манна-Уитни. Во-первых, его мощность выше, чем, например, у Q-критерия Розенбаума. Во-вторых, он менее чувствителен к выбросам, что немаловажно в рассматриваемом случае: несмотря на то, что по большей части исследуемые колонки довольно однородны по содержанию пелитовой фракции и по зольности, иногда встречаются резко отличающиеся от остальной толщи по литологическому составу маломощные горизонты – и концентрации элементов в них также сильно отличаются. Применение U-критерия позволит сгладить их влияние на результат [14]. И, в-третьих, U-критерий допускает сильные различия в объёмах сравниваемых выборок [15].

Формула расчёта критерия Манна-Уитни в рассматриваемом случае имеет следующий вид:

$$U = n_1 * n_2 + \frac{n_x(n_x+1)}{2} - T_x \quad (1)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – размер выборок индустриального и доиндустриального периодов соответственно,  $n_x$  – число элементов в выборке, которой соответствует наибольшая ранговая сумма  $T_x$ .

Для проверки статистических гипотез с заданным уровнем значимости, необходимо поэлементно сравнить полученные по формуле (1) значения с критическим значением  $U_{crit}$ , которое зависит от объемов выборок и от уровня значимости исследования, и может быть найдено следующим образом:

$$U_{crit} = \mu - z * \sigma - 0.5 \quad (2)$$

В формуле (2) математическое ожидание  $\mu$  распределения Манна-Уитни для выборок объемом  $n_1$  и  $n_2$  равняется:

$$\mu = 0.5 * n_1 * n_2 \quad (3)$$

Стандартное отклонение  $\sigma$  будет равняться (обозначения те же):

$$\sigma = \sqrt{\frac{n_1 * n_2 * (n_1 + n_2 + 1)}{12}} \quad (4)$$

Число  $z$  в формуле (2) является константой и соответствует критическому значению нормального распределения при заданном уровне статистической значимости ( $z = 1.96$  при  $\alpha = 0.05$ ).

### 3. Результаты и обсуждение

Итак, при исследовании донных отложений озёр Верхнего и Среднего Суздальских были сформулированы две конкурирующие статистические гипотезы:

- $H_0$  – осадконакопление элемента в индустриальный период не изменилось;
- $H_1$  – осадконакопление элемента в индустриальный период имеет статистически значимые различия.

Для исследования задан уровень значимости  $\alpha = 0.05$ . После расчётов критерия Манна-Уитни по формуле (1) и сравнения полученных значений с критическими, полученным по формулам (2)-(4), для каждого элемента была принята одна из двух гипотез. Результаты отражены в Табл. 1, 2.

Таблица 1

Значения U-критерия Манна-Уитни для озера Верхнее Суздальское для уровня статистической значимости 0,05

| (1) Элемент | (2) Объем индустриальной выборки, шт | (3) Объем доиндустриальной выборки, шт | (4) Значение U-критерия | (5) Значение $U^z$ | (6) Принятая статистическая гипотеза |
|-------------|--------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Ni          | 5                                    | 102                                    | 454                     | 2.937              | $H_1$                                |
| Zn          | 5                                    | 102                                    | 510                     | 3.764              | $H_1$                                |
| Co          | 5                                    | 102                                    | 86                      | -2.494             | $H_1$                                |
| Ba          | 5                                    | 102                                    | 512                     | 3.793              | $H_1$                                |
| Sr          | 5                                    | 102                                    | 504                     | 3.675              | $H_1$                                |
| K           | 5                                    | 102                                    | 672                     | 6.155              | $H_1$                                |
| Mn          | 5                                    | 102                                    | 84                      | -2.524             | $H_1$                                |
| Al          | 5                                    | 101                                    | 495                     | 3.622              | $H_1$                                |
| Pb          | 5                                    | 102                                    | 477                     | 3.277              | $H_1$                                |
| S           | 5                                    | 101                                    | 356                     | 1.55               | $H_0$                                |
| Ti          | 5                                    | 102                                    | 984                     | 10.76              | $H_1$                                |
| Fe          | 5                                    | 102                                    | 72                      | -2.701             | $H_1$                                |
| V           | 5                                    | 96                                     | 493                     | 3.961              | $H_1$                                |
| Cu          | 5                                    | 100                                    | 507                     | 3.867              | $H_1$                                |
| Ca          | 5                                    | 102                                    | 645                     | 5.756              | $H_1$                                |
| Zr          | 5                                    | 102                                    | 506                     | 3.705              | $H_1$                                |

Таблица 2

## Значения U-критерия Манна-Уитни для озера Среднее Суздальское для уровня статистической значимости 0,05

| (1) Элемент | (2) Объем индустриальной выборки, шт | (3) Объем доиндустриальной выборки, шт | (4) Значение U-критерия | (5) Значение $U^z$ | (6) Принятая статистическая гипотеза |
|-------------|--------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Ni          | 5                                    | 165                                    | 268                     | -1.328             | $H_0$                                |
| Zn          | 5                                    | 217                                    | 1043                    | 3.528              | $H_1$                                |
| Co          | 5                                    | 217                                    | 938                     | 2.789              | $H_1$                                |
| Ba          | 5                                    | 217                                    | 1025                    | 3.402              | $H_1$                                |
| Sr          | 5                                    | 217                                    | 871                     | 2.317              | $H_1$                                |
| K           | 5                                    | 217                                    | 1035                    | 3.472              | $H_1$                                |
| Mn          | 5                                    | 217                                    | 1126                    | 4.113              | $H_1$                                |
| Al          | 5                                    | 216                                    | 959                     | 2.964              | $H_1$                                |
| Pb          | 5                                    | 215                                    | 998                     | 3.276              | $H_1$                                |
| S           | 5                                    | 216                                    | 1067                    | 3.728              | $H_1$                                |
| Fe          | 5                                    | 217                                    | 915                     | 2.627              | $H_1$                                |
| V           | 5                                    | 210                                    | 895                     | 2.691              | $H_1$                                |
| Ca          | 5                                    | 217                                    | 1101                    | 3.937              | $H_1$                                |
| Cu          | 5                                    | 213                                    | 924                     | 2.812              | $H_1$                                |

В Табл. 1 и 2 видно, что объёмы доиндустриальных выборок для одного озера немного различаются. Следовательно, критические значения, зависящие в том числе от размеров выборок, также будут различаться для рассматриваемых химических элементов, что затрудняет сравнение полученных U-значений между собой. Известно, что в случае достаточно больших выборок ( $n > 30$ ), распределение Манна-Уитни может быть аппроксимировано нормальным, что позволяет провести стандартное z-преобразование для всех элементов по формуле (обозначения прежние):

$$U^z = \frac{U - \mu}{\sigma} \quad (5)$$

Значения  $U^z$  приведены в Табл. 1 и 2 в столбце (5). Поскольку эти величины приведены в единую нормализованную шкалу, они могут быть сравнены между собой как для донных отложений одного озера, так и для разных водных объектов. Критическим значением для критерия Манна-Уитни, приведённого в z-шкалу, при уровне статистической значимости  $\alpha=0,05$  принимается соответствующее критическое значение для нормального распределения (1,96).

Из Табл. 1, 2 видно, что практически все полученные значения  $U^z$  превышают 1,96. Это позволяет заключить, что с уровнем статистической значимости  $\alpha=0,05$  практически для всех элементов (кроме S для Верхнего и Ni для Среднего Суздальского) есть основания отклонить нулевую гипотезу об одинаковом осадконакоплении в индустриальный и доиндустриальный период. Подобный результат можно связать с антропогенным воздействием на рассматриваемые водоёмы, расположенные на территории крупного населённого пункта – Санкт-Петербурга. Однако заметим, что сами по себе выявленные статистически значимые различия не указывают на природу этих различий.

#### 4. Заключение

На примере двух естественных водных объектов, озёр Верхнего и Среднего Суздальских, находящихся на территории крупного населённого пункта – Санкт-Петербурга, в условиях городской застройки, был показан расчёт статистически значимых изменений в осадконакоплении некоторых химических элементов на основе непараметрического критерия Манна-Уитни, который наилучшим образом удовлетворяет специфике исходных данных. Практически для всех элементов (кроме S для Верхнего и Ni для Среднего Суздальского) есть основания отклонить нулевую гипотезу об одинаковом осадконакоплении в индустриальный и доиндустриальный период.

тически для всех измеренных элементов обнаружены различия между выборками доиндустриального периода, охватывающей период в последние 10 тысяч лет, и индустриального периода, за который условно приняты последние 500 лет, с уровнем статистической значимости  $\alpha=0,05$ .

В дальнейшем, характер статистически выявленных изменений может быть установлен на основе комплексного палеоэкологического анализа колонок донных отложений озёр.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНОЗ РАН по теме № 0154-2018-0004 «Развитие теории и практики исследований, оценки экологических и социально-экономических последствий эвтрофирования и антропогенных трансформаций разномасштабных пресноводных водоемов» (№ государственной регистрации 01201363380).

### Библиографический список

1. Сапелко Т. В., Игнатъева Н. В., Кузнецов Д. Д., Лудикова А. В., Терехов А. В., Корнеевкова Н. Ю., Гусева М. А., Шеманаев К. В. Диагностика антропогенных изменений озёрных экосистем европейской части России по палеолимнологическим данным // Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем: материалы III Международной конференции 23-27 октября 2017 г. в г. Санкт-Петербурге. – СПб, 2017. – С. 279-283.
2. Павлова О. А. Структура фитопланктона малых озёр в условиях урбанизированного ландшафта (на примере Суздальских озёр Санкт-Петербурга): дис. ... канд. биол. наук / О. А. Павлова. – Санкт-Петербург, 2004. – 198 с.
3. Степанова Н. Ю., Латыпова В. З., Румянцев В. А., Поздняков Ш. Р. Использование интегрального подхода для нормирования качества донных отложений природных вод // Водные ресурсы. – 2015. – Т. 42. – №6. – С. 647-656
4. Степанова Н. Ю. Обзор существующих подходов к нормированию качества донных отложений // Успехи современной биологии. – 2014. – Т. 134. – №6. – С. 605-613
5. Булгаков Н. Г. Индикация состояния природных экосистем и нормирование факторов окружающей среды. Обзор существующих подходов // Успехи современной биологии. – 2002. – Т. 122. – № 2. – С. 115-135.
6. Chapman P.M. Sediment quality criteria from the sediment quality triad: an example // Env. Tox. Chem. – 1986. – № 5. – P. 957-964.
7. Chronology of the development of sediment quality assessment methods in North America / Engler R. M., Long E. R., Swartz R. C., Di Toro D. M., Ingersoll C. G., Burgess R. M., Gries T. H., Berry W. J., Burton G. A., O'Connor T. P., Chapman P. M., Field L. J., Porebski L. M.; Eds. Wenning R.J., Batley G. E., Ingersoll C.G., Moore D.W. – Pensacola, Florida: Society of Environ. Toxicol. And Chem. (SETAC). – 2005. – P. 311-344.
8. Фрумин Г. Т., Бовыкин И. В., Григорьев А. С., Румянцев А. О., Трапезников Ю. А., Черных О. А. Разработка нового подхода к регламентированию поступления тяжелых металлов в крупные пресноводные водоемы // Информационный бюллетень РФФИ. – 1997. – №5
9. Михайлова Л. В., Исаченко-Боме Е. А. Разработка и апробация норматива содержания нефти в донных отложениях поверхностных водных объектов // Вод. ресурсы. 2012. – Т. 39. – №5. – С. 530-536.
10. Свод правил «Инженерно-экологические изыскания для строительства» (СП 11-102-97) – М.: ПНИИИС Госстроя России, 1997. – 41 с.
11. Геохимия окружающей среды / Сагет Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. и др. – М.: Недра, 1990. – 335с.: ИЛ. – ISBN 5-247-01127-9
12. Богданов Н. А. Анализ информативности интегральных показателей химического загрязнения почв при оценке состояния территорий / Н. А. Богданов // Гигиена и санитария. – 2012. – №1. С. 10-13.
13. Математические методы в экологических и географических исследованиях: Учеб. пособие для студ. вузов / Ю. Г. Пузаченко. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 416с. ISBN 5-7695-1348-9
14. Математические методы в географии: пособие для студентов геогр. фак. / Н. К. Чертко, А. А. Карпиченко. – Минск: БГУ, 2008. – 202 с.
15. Mann H. B., Whitney D. R. On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other. // Annals of Mathematical Statistics. – 1947. – № 18. – P. 50-60.



УДК 631.41

*И.В. Тимофеев<sup>^1</sup>, А.В. Рыжов<sup>^2</sup>***ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ И МЕТАЛЛОИДЫ В СИСТЕМЕ «ХВОСТОХРАНИЛИЩЕ-ДОРОЖНАЯ ПЫЛЬ-ПОЧВА» В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ДЖИДИНСКОГО W-МО КОМБИНАТА (РЕСПУБЛИКА БУРЯТИЯ)**

**Аннотация.** По данным геохимической съемки 2012 и 2016 гг. рассмотрена связь элементов в системе «хвостохранилище-дорожная пыль-почва». Установлено, что дорожная пыль является фазой-носителем от источника в депонирующую среду. Крупная фракция дорожной пыли  $PM_{10-1000}$  характеризуется максимальным содержанием рудного элемента W и схожими с  $PM_{10}$  концентрациями по всем остальным тяжелым металлам и металлоидам. В дорожной пыли Закаменска W, Bi, Cd, Mo, Sb, Pb, Zn, Cu, Sn поступают от техногенных источников – хвостохранилищ. Для Mn, Fe, As, Co, V, Cr, Ni преобладают природные источники – почвообразующие породы и почвы.

**Ключевые слова:** тяжелые металлы и металлоиды, дорожная пыль, поверхностные горизонты почв, горнопромышленные ландшафты, экогеохимия

**Об авторах:**

<sup>^1</sup> к.г.н., научный сотрудник, МГУ имени М.В. Ломоносова, Географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, Москва, [yano-timofeev@yandex.ru](mailto:yano-timofeev@yandex.ru)

<sup>^2</sup> магистрант 2-го года обучения, МГУ имени М.В. Ломоносова, Географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, Москва, [88nujabes88@mail.ru](mailto:88nujabes88@mail.ru)

**I.V. Timofeev, A.V. Rizhov****Heavy metals and metalloids in the “tailings-road dust-soil“ system in the Dzhida W-Mo plant impact zone (Buryat Republic)**

**Abstract.** As a results of the geochemical survey conducted in 2012 and 2016 elements connection considered in system «tailings-road dust-soil». It is established that road dust is the carrier phase from the source to the deposit environment. Road dust coarse fraction  $PM_{10-1000}$  is characterized by the maximum ore W element content and close concentrations in  $PM_{10}$  for all other heavy metals and metalloids. W, Bi, Cd, Mo, Sb, Pb, Zn, Cu, Sn come to road dust from technogenic sources – tailings. Mn, Fe, As, Co, V, Cr, Ni mainly come to road dust from nature sources – parent rocks and soils.

**Key words:** heavy metals and metalloids, road dust, surface soil horizon, mining landscape, ecogeochemistry

**Введение**

Горнопромышленные центры представляют собой особые ландшафтно-геохимические системы, формирующиеся в условиях высокой литолого-геохимической неоднородности и природной аномалии. Высокий геохимический фон усиливается техногенным воздействием. Добыча полезных ископаемых является одним из крупнейших источников поступления тяжелых металлов и металлоидов (ТММ) в окружающую среду [1]. Она приводит к необратимым изменениям ландшафтов [2], сопровождается образованием более 10 миллиардов тонн отходов ежегодно [3], которые складываются в виде хвостохранилищ и создают значительные риски для здоровья населения [4].

Цель работы – проследить миграцию ТММ в ландшафтах г. Закаменска от источника до почв и техногенных поверхностных образований (ТПО) и оценить экологическую опасность их накопления в депонирующих средах. Решались следующие задачи: 1) определить

уровни накопления ТММ в хвостохранилищах, поверхностных горизонтах почв, ТПО и дорожной пыли; 2) оценить содержание элементов в различных гранулометрических фракциях ( $PM_{10}$ ,  $PM_{10-1000}$ ) дорожной пыли; 3) провести эколого-геохимическую оценку почвенного покрова и дорожной пыли.

### **Объект исследования**

Город Закаменск был построен для обеспечения работы Джидинского W-Мо комбината (ДВМК), действующего в 1934-1998 гг. Он находится в узкой, сильно расчлененной горной долине р. Модонкуль, правом притоке р. Джиды, в 460 км к юго-западу от г. Улан-Удэ. Климат резко континентальный, годовое количество осадков 250-300 мм. По данным метеорологической станции Цакир, расположенной в 27 км к северо-востоку от г. Закаменска, зима холодная (до  $-49^{\circ}C$ ), продолжительная и относительно малоснежная, преобладают ветры северного и северо-западного направлений. Лето короткое, теплое ( $t_{июль} = +15,6^{\circ}C$ ), с увеличением частоты ветров восточного направления.

Дифференциация ландшафтов обусловлена в основном горным рельефом и экспозицией склонов, и в меньшей степени – микроциркуляцией воздушных масс, увлажнением и др. факторами. Город расположен в бореальном поясе, Восточно-Сибирской мерзлотно-таежной зоне, Восточно-Саянской горной почвенной провинции [5]. На вершинах холмов и крутых склонах развиты горные дерново-таежные и дерново-карбонатные почвы [6] под лиственницей сибирской и березой плосколистной с подлеском из рододендрона даурского, шиповника иглистого, голубики обыкновенной [7]. В межкотловинных понижениях на нижних частях пологих склонов долины рр. Модонкуль и Джиды под луговой, лугово-болотной растительностью распространены дерновые лесные почвы, а под ивняками – аллювиально-луговые [6].

Градообразующим предприятием являлся ДВМК, который в предвоенные годы добывал 50-60% W в СССР, до 80% во время Великой Отечественной войны и 25-30% Мо [8]. За время работы сформировалось около 44,5 млн т опасных отходов, складированных в Джидинском (насыпном), Барун-Нарынском (гидроотвале) и аварийном хвостохранилищах. С 2010 г. ЗАО «Закаменск» начало доизвлечение W из Джидинского и Барун-Нарынского хвостохранилищ, складировав отходы в новом Зун-Нарынском (рис. 1А). В городе имеются иные источники загрязнения ТММ: ТЭЦ, предприятия по заготовке и переработке древесины, литья металлов, производства продовольственных товаров, строительных материалов, швейных изделий, обработки камней и др.

### **Методы и материалы**

Почвенно-геохимическая съемка г. Закаменска проводилась летом 2012 г. Пробы отбирались из поверхностного (0-10 см) горизонта по сетке с шагом 500-700 м (рис. 1А), что обеспечило пространственную детализацию, необходимую для составления крупномасштабных геохимических карт. Количество и местоположение точек опробования определялось с учетом геологической неоднородности и принадлежности к тому или иному элементарному геохимическому ландшафту [9], выделенному путем анализа цифровой модели рельефа [10].

Пробы дорожной пыли отбирались летом 2016 г. с асфальтового или бетонного покрытия возле бордюрного камня с помощью пластикового совка и щетки в 3-7 повторностях. Отобранные образцы на месте просеивались через сито с диаметром ячеек 1 мм. Фракционирование на  $PM_{10}$  и  $PM_{10-1000}$  выполнено методом отмучивания [11] с использованием фильтров Millipore диаметром 0,45 мкм.

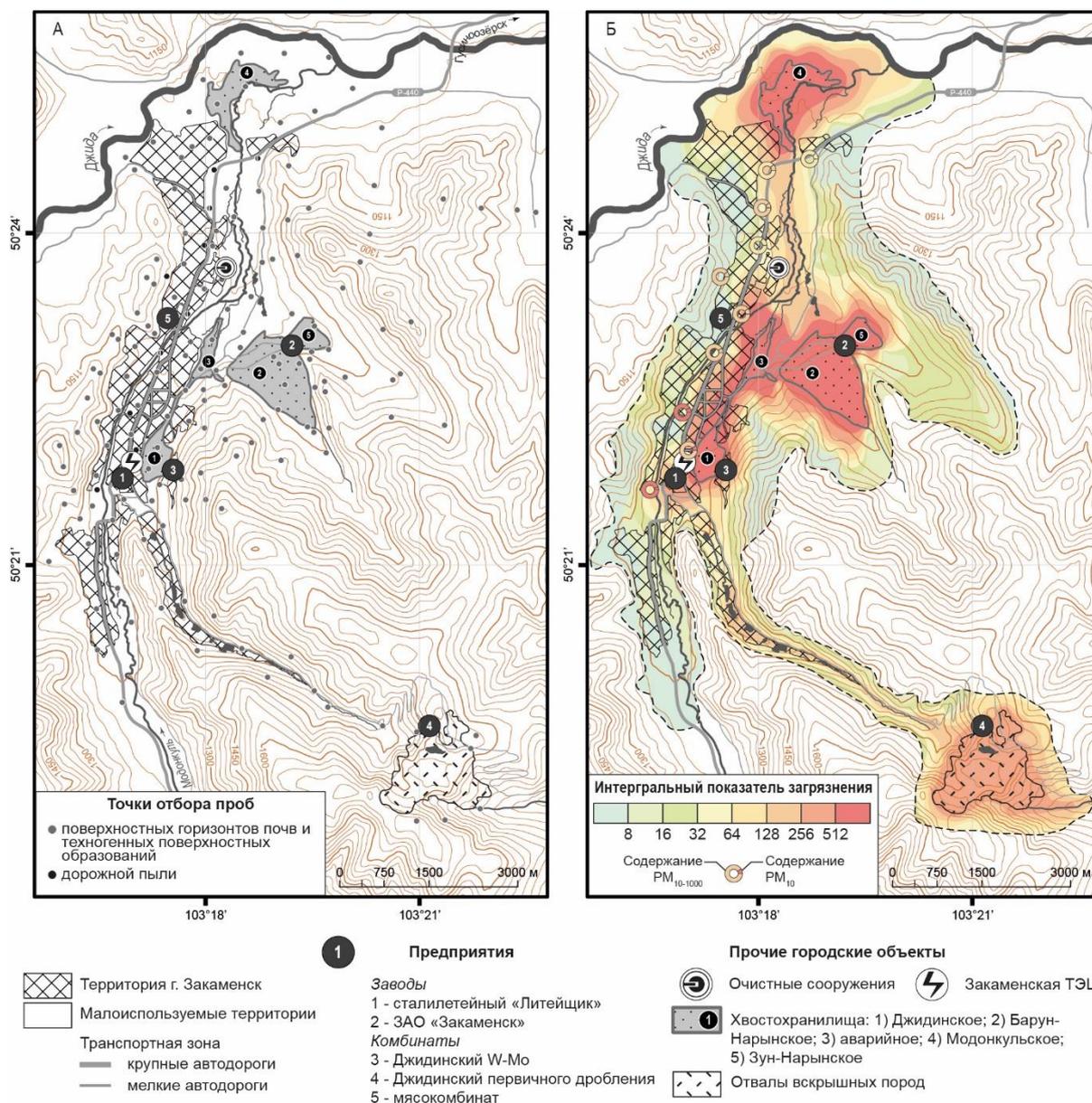


Рис. 1. Карта фактического материала (А) и распределение интегрального показателя загрязнения ИПЗ в почвах и дорожной пыли (Б) г. Закаменска

Валовое содержание 54 ТММ в 132 (включая 27 фоновых) пробах почв и 10 пробах дорожной пыли анализировалось масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно-связанной плазмой во ВНИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского на приборах Elan-6100 и Optima-4300 («Perkin Elmer», США). Для подробного анализа выбрано 14 приоритетных загрязнителей, типичных для W-Mo месторождений [2], относящихся к I (Zn, As, Pb, Cd), II (Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Sb), III (V, W) классам опасности [12], а также Sn и Bi.

Полученные значения для ТММ в пробах дорожной пыли  $C_d$  сравнивались с кларками земной коры  $C$  [13] путем расчета кларков концентрации  $KK=C_d / C$  и рассеяния  $KP=C / C_d$ . Геохимическая специализация дорожной пыли оценивалась с помощью коэффициента обогащения  $K_e = (C_d / C_{La})_{\text{проба}} / (C / C_{La})_{\text{земн. кора}}$ .  $C_{La}$  использовался как нормирующий элемент, т.к. он не поступает в атмосферные аэрозоли из техногенных источников. Коэффициенты  $K_c = C_u / C_b$  и  $K_p = C_b / C_u$  в почвах рассчитывались относительно фоновых почв, развитых на тех же почвообразующих породах, где  $C_u, C_b$  – содержание элемента в городских и фоновых образцах.

Эколого-геохимическое состояние почв и дорожной пыли характеризовалось интегральным показателем загрязнения, учитывающим токсичность элементов  $ИПЗ = \sum(K_T * C_u / C) - (n - 1)$ , где  $n$  – число элементов с  $C_u / C > 1,3$ ,  $K_T$  – коэффициент токсичности (для элементов I класса опасности  $K_T = 1,5$ , для II – 1,0, для III – 0,5) [14].  $ИПЗ$  имеет пять градаций экологической опасности: неопасная ( $< 16$ ), умеренно-опасная (16-32), опасная (32-64), очень опасная (64-128), чрезвычайно опасная ( $> 128$ ).

**Техногенные источники ТММ в ландшафтах**

Рудные тела месторождений Джидинского узла помимо W и Mo, превышающие кларки в сотни и тысячи раз, характеризуется повышенными концентрациями Cu, Zn, As, Pb, Bi, Cd (табл. 1). Порода после дробления до частиц размером 0,07 мм и извлечения полезной компоненты методом флотации с использованием токсичных реагентов – керосина, серной кислоты, ксантогената, соснового масла, жидкого стекла и др. – складировалась в хвостохранилища. В них установлено повышенное содержание этих элементов, а также Sb. Различия в геохимической специализации поверхностных горизонтов городских почв и отложений в местах складирования отходов незначительны. Согласно ранее проведенным исследованиям [15,16] основным источником загрязнения является материал хвостохранилищ, подверженный активной водной и ветровой эрозии с перемещением большого количества крупной и мелкой фракций.

Таблица 1

**Кларки концентрации ТММ в рудах [8,17] г. Закаменска**

|                          | Cu       | Zn     | As       | W        | Pb     | Bi      |
|--------------------------|----------|--------|----------|----------|--------|---------|
| Кларк [13]               | 27       | 75     | 5,6      | 2,03     | 17     | 0,23    |
| Первомайское             | 8,9      | 5,1    | 909-1364 | 120      | 23,5   | –       |
| Холтосонское и Инкурское | 11-1700* | 5,3-51 | –        | 541-2704 | 12-329 | 130-435 |

Миграция элементов из техногенного источника (хвостохранилища) в депонирующие среды происходит при участии дорожной пыли, которая является транзитной средой и фазой-носителем ТММ, которая существует в периоды между выпадением жидких осадков.

**Геохимия дорожной пыли**

Дорожная пыль имеет значительно более низкие концентрации ТММ, чем отложения в хвостохранилищах: в ней очень сильно накапливается W ( $KK > 20$ ), сильно Bi и Cd ( $KK = 10-20$ ), повышено содержание Mo, Sb, Pb ( $KK = 2-10$ ). В околокларковых концентрациях ( $KK$  и  $KP < 2$ ) содержатся Zn, Cu, Sn, As, Co, Cr, рассеиваются V и Ni. Анализ геохимических спектров (рис. 2) позволил установить, что наибольшее воздействие на состав дорожной пыли оказывает Барун-Нарынское хвостохранилище.

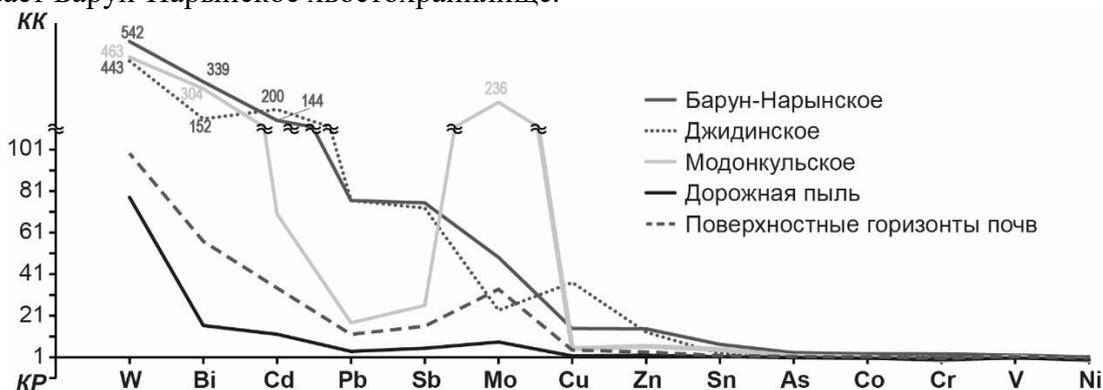


Рис.2. Геохимические спектры хвостохранилищ, дорожной пыли и почв г. Закаменск

Элементный состав гранулометрических фракций дорожной пыли г. Закаменска схож. Содержание всех элементов уменьшается при увеличении размера частиц. Наибольшие концентрации Cd, Bi, W, Mo, Sb приурочены к фракциям  $PM_{10}$ , вероятно из-за поступления обо-

гащенных ими частиц при ветровой эрозии и последующем эоловом переносе материала хвостохранилищ.

Геохимическая специализация дорожной пыли оценивалась с помощью коэффициента обогащения  $K_e$ . При использовании  $K_e$  предполагается, что в природных пробах соотношение изучаемого и нормирующего элементов остается практически неизменным и равняется отношению в земной коре, изменяясь при техногенном воздействии. Для элементов, поступающих от техногенных источников, характерны  $K_e > 2$ . В дорожной пыли Закаменска W, Bi, Cd, Mo, Sb, Pb, Zn, Cu, Sn поступают от техногенных источников (Рис. 3). Этими источниками являются хвостохранилища. Для Mn, Fe, As, Co, V, Cr, Ni преобладают природные источники – почвообразующие породы, почвы, природные строительные материалы для создания дорожного полотна и др.

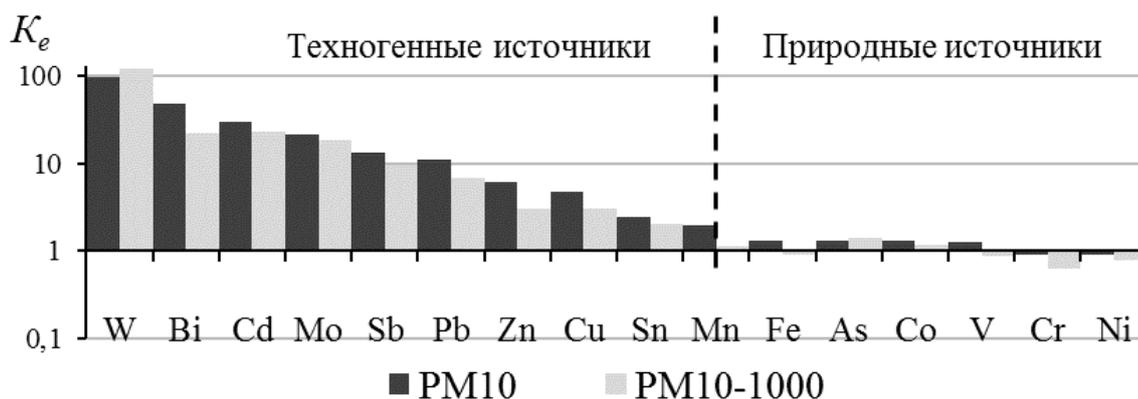


Рис.3. Источники тяжелых металлов и металлоидов в дорожной пыли

#### Геохимия поверхностных горизонтов почв

Конечное «депо» – почва, где происходит аккумуляция ТММ на педогеохимических барьерах, характеризует загрязнение окружающей среды за многолетний период. Содержание рудных элементов (W, Mo) и их спутников (Bi, Sb), типичных для Первомайского и Инкурского месторождений [8,17], превышают среднемировые значения во всех фоновых пробах в 1,3-20 раз [15,16]. В поверхностных горизонтах городских почв в результате техногенного воздействия изменилось содержание ТММ. Наиболее загрязнены почвы промышленной зоны (рис. 3b), в которой накапливаются Bi, W, Cd, Pb, Mo, Sb, Cu, Zn, Sn, As. Перечень элементов приоритетных загрязнителей обусловлен их поступлением из нескольких источников: хвостохранилищ, от завода «Литейщик» и ТЭЦ, работающей на мазуте [16].

Селитебная зона с многоэтажной застройкой – вторая по уровню загрязнения почв, из-за примыкающих к ней техногенных песков Джидинского хвостохранилища с повышенной по сравнению с горными породами аэрируемостью и водопроницаемостью. Поэтому здесь наблюдается его активная дефляция, водная эрозия, плоскостной смыл и химическое сернокислотное выветривание, что приводит к увеличению скорости окисления сульфидов и растворения продуктов выветривания. Их латеральная миграция вызывает обогащение почв близлежащей жилой зоны W, Bi, Cd, Pb, Zn, Mo, Cu.

**Геохимическая специализация почв г. Закаменск**

| Функциональная зона                               | Закаменск                                                                              |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Промышленная ( $n^*= 51$ )                        | $Bi^{23,6}W^{21}Cd^{10,8}Pb^8Mo^{6,9}Sb^{6,6}Cu^{3,1}$<br>$Zn^{2,9}Sn^{2,1}As^{1,7}**$ |
| Селитебная с городской застройкой ( $n= 6$ )      | $W^6Bi^{5,2}Cd^{4,8}Pb^{2,6}Zn^{2,4}Mo^{1,9}Cu^{1,5}$                                  |
| Селитебная с одноэтажной застройкой ( $n= 25$ )   | $Bi^{3,1}W^2Pb^2Mo^{1,8}Cd^{1,6}Zn^{1,3}$                                              |
| Природно-рекреационная ( $n= 23$ )                | $Bi^{4,3}Mo^3W^{1,6}Pb^{1,5}$                                                          |
| В целом по горнопромышленному центру ( $n= 105$ ) | $Bi^9W^{7,8}Cd^{4,6}Pb^{3,5}Mo^{3,4}Sb^{2,4}Zn^{1,7}Cu^{1,6}$                          |

*Примечание:* \*n – количество образцов в Закаменске; \*\* верхний индекс – значения  $K_c$

Почвы селитебной с одноэтажной застройкой и природно-рекреационной зон не загрязнены – концентрации элементов близки к фоновым. Исключением являются рудные элементы W, Mo и их спутники Bi, Cd. В селитебной зоне также выявлено слабое накопление Pb и Zn, источниками которых обычно являются коммунальные отходы и автотранспорт.

**Эколого-геохимическая оценка почв и дорожной пыли**

Опасность полиэлементного загрязнения поверхностных горизонтов почв и дорожной пыли в Закаменске оценивалась по интегральному показателю. Почвы, как индикатор многолетнего загрязнения, характеризуются широким разбросом значений *ИПЗ* – от 1,5 до 1737. Медиана, устойчивая к аномально высоким значениям, равна 102, что свидетельствует об очень опасной экологической ситуации. Пространственное распределение *ИПЗ* отличает наличие нескольких высококонтрастных аномальных зон, приуроченных к промплощадкам и хвостохранилищам (рис. 1Б): аварийному (*ИПЗ*=823-1737); Барун-Нарынскому и Зун-Нарынскому (647-851); Джидинскому и территории ДВМК (500-702); Модонкульскому техногенному месторождению (400-740); долине р. Инкур (300-330). По этому показателю выявляется еще ряд территорий с чрезвычайно опасной степенью загрязнения: юго-восточная часть горнопромышленного центра, у подножия отвалов вскрышных пород, из-под которых вытекает р. Гуджирка (*ИПЗ* = 770); долина р. Модонкуль ниже хвостохранилищ, размыв и русловой транспорт материала которых образовал вытянутую с юга на север аномалию в верхних горизонтах пойменных почв (*ИПЗ* =134-146).

Дорожная пыль г. Закаменска в целом характеризуется очень опасной степенью экологической опасности (*ИПЗ* = 77). Самые высокие значения *ИПЗ* характерны для наиболее близких к Барун-Нарынскому хвостохранилищу проб (*ИПЗ* до 118). В точках, расположенных вне зоны влияния хвостохранилищ, показатель *ИПЗ* минимальный (рис. 1Б). Фракция дорожной пыли  $PM_{10}$  имеет в 1,5-2 раза большие значения *ИПЗ*, чем фракция  $PM_{10-1000}$ . Дорожная пыль попадает в почвы и водотоки, а также влияет на состав аэрозолей воздуха. Увеличению запыленности атмосферы способствует ряд факторов: местные метеоусловия отличаются довольно частыми и сильными ветрами; узкая долина р. Модонкуль с высокими бортами приводит к развитию эффекта «каньона»; при проезде автотранспорта формируются турбулентные потоки воздуха.

В зону чрезвычайной экологической опасности (*ИПЗ* > 128) попадает практически половина горнопромышленного центра – 47% [15,16]. Данные о составе дорожной пыли подтверждают полученные ранее выводы о критическом состоянии ландшафтов г. Закаменска, которое вызывает нарушения органов дыхания и других важнейших систем организма и увеличивает частоту заболеваемости детей и подростков [18–20].

**Заключение**

Анализ полученных геохимических данных показал, что концентрации всех рассматриваемых элементов уменьшаются в ряду «хвостохранилище–почва–дорожная пыль». Близкая геохимическая специализация этих компонентов ландшафтов указывает на общность происхождения аномалий в этих средах. Экологическая ситуация в г. Закаменске обусловлена высокой степенью полиэлементного загрязнения почвенного покрова и дорожной пыли. Максимальные значения приурочены к местам складирования отходов ДВМК. Полное осушение хвостохранилищ и отсутствие растительного покрова привели к развитию водной и ветровой

эрозии. В результате непродуманного размещения хвостов и отсутствии контроля за хвостохранилищами сформировалась обширная зона чрезвычайной экологической опасности, негативно влияющая на здоровье населения.

*Работы выполнены при поддержке Русского географического общества (договор № 03/2017-РГО-РФФИ)*

#### Библиографический список

1. Hudson-Edwards K.A., Jamieson H.E., Lottermoser B.G. Mine Wastes: Past, Present, Future // *Elements*. 2011. Vol. 7, № 6. P. 375–380.
2. Сает Ю.Е. et al. Геохимия окружающей среды. Москва: Недра, 1990. 335 p.
3. Adiansyah J.S. et al. A framework for a sustainable approach to mine tailings management: Disposal strategies // *J. Clean. Prod.* 2015. Vol. 108. P. 1–13.
4. Acosta J.A. et al. Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation // *J. Geochemical Explor.* 2011. Vol. 109, № 1–3. P. 8–17.
5. Добровольский В.В., Урусевская И.С. География почв: Учебник. 2–е изд., ed. Москва: Изд-во МГУ, Изд-во “КолосС,” 2004. 460 p.
6. Ногина Н.А. Почвы Забайкалья. Москва: Наука, 1964. 312 p.
7. Папов А.П. Реализация природоохранных мероприятий, связанных с закрытием Джидинского вольфрамово-молибденового комбината г. Закаменска; оценка экологической ситуации в прилегающей зоне бывшего ДВМК: Пояснительная записка. Улан-Удэ: ФГОУ ВПО “Бурятская государственная сельскохозяйственная академия им. В.Р. Филиппова», 2007. 259 p.
8. Зиновьева И.Г. et al. Вторая очередь мероприятий по ликвидации экологических последствий деятельности Джидинского вольфрамо-молибденового комбината в Закаменском районе Республики Бурятия: Предпроектные исследования. Научно-технический отчет. Чита: ООО “Гидроспецстрой,” 2011. 213 p.
9. Польшов Б.Б. Избранные труды. Москва: Изд-во Академии наук СССР, 1956. 751 p.
10. Хайбрахманов Т.С., Тимофеев И.В., Кошелева Н.Е. Опыт построения карты родов элементарных ландшафтов на основе ЦМР для территории г. Закаменска (Бурятия) // Геоинформационное картографирование в регионах России материалы VII Всероссийской научно-практической конференции (Воронеж, 10-12 декабря 2015 г.). 2015. P. 148–152.
11. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв. Москва: Агропромиздат, 1986. 416 p.
12. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. Москва, 2008. P. 4.
13. Касимов Н.С., Власов Д.В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // *Вестник Моск. ун-та. Серия 5. География.* 2015. № 2. P. 7–17.
14. Большаков В.А. et al. Методические рекомендации по оценке загрязненности городских почв и снежного покрова тяжелыми металлами. Москва: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 1999. 32 p.
15. Тимофеев И.В., Касимов Н.С., Кошелева Н.Е. Геохимия почвенного покрова горнопромышленных ландшафтов на юго-западе Забайкалья (город Закаменск) // *География и природные ресурсы.* 2016. № 3. P. 49–61.
16. Тимофеев И.В. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах и древесных растениях зоны влияния Джидинского W-Mo (Россия) и Эрдэнэтского Cu-Mo (Монголия) комбинатов: Дисс. ... канд.геогр.наук. Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, Географический факультет, 2016. 210 p.
17. Смирнова О.К., Плюснин А.М. Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН, 2013. 181

- р.
18. Вековщина С.А. et al. Оценка качества среды обитания и рисков для здоровья населения г. Закаменска – территории длительного хранения отходов Джидинского вольфрамо-молибденового комбината // Гигиена и санитария. 2017. Vol. 96, № 1. P. 15–20.
  19. Прусаков В.М. et al. Оценка риска здоровью детского населения от воздействия техногенных песков вольфрамово-молибденового ГОКа // Методологические проблемы экологически обусловленных нарушений здоровья: Бюлл. ВСНЦ СО РАМН. Иркутск: Научный центр реконструктивной и восстановительной хирургии СО РАН, 2005. P. 55–60.
  20. Иметхенов А.Б. et al. Воздействие техногенных загрязнений Джидинского вольфрамо-молибденового комбината на здоровье детей г. Закаменска (Республика Бурятия) // Вестник Бурятского государственного университета. 2015. Vol. 4. P. 229–236.

УДК 550.46(571.53)

С. Б. Цыдыпова<sup>1</sup>, В. И. Гребенщикова<sup>2</sup>

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ ИСТОКА АНГАРЫ (СТОК БАЙКАЛА) В 2017 ГОДУ\*

**Аннотация.** Приведена информация по изменению макрокомпонентного состава воды истока реки Ангара (сток Байкала), полученная в течение 2017 г. Отбор и анализ проб проводился одновременно на водозаборе в п. Листвянка и рядом в береговой части Ангара. Сделаны выводы о возможных причинах изменения химического состава воды, а также о сходстве и отличии воды в береговой части и с водозабора истока.

**Ключевые слова:** оз. Байкал, р. Ангара, вода, химический состав

### Об авторах:

<sup>1</sup> Аспирант, Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, [tsydyypova@igc.irk.ru](mailto:tsydyypova@igc.irk.ru).

<sup>2</sup> Доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, [vgreb@igc.irk.ru](mailto:vgreb@igc.irk.ru).

S. B. Tsydyypova, V. I. Grebenschikova

## COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF CHEMICAL COMPOSITION OF WATER SOURCE OF ANGARA (DRAIN OF BAIKAL) IN 2017

**Abstract.** Information on change of macrocomponent composition of water of a source of the Angara River (a drain of Baikal) obtained during 2017 is provided. Selection and the analysis of tests was carried out at the same time on a water intake to the item Listvyanka and nearby in a coastal part of Angara. Conclusions are drawn on the possible reasons of change of chemical composition of water and also on similarity and difference of water in a coastal part and from a source water intake.

**Keywords:** Lake Baikal, Angara River, water, chemical composition.

### Введение

\* Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.127.1.4. (0350-2016-0027) и поддержано грантом РФФИюфи м № 17-29-05022.

Река Ангара является единственным стоком озера Байкал. По ее химическому составу можно судить об общем состоянии озера Байкал, который интересен всем исследователям. Этот интерес обусловлен разными причинами. К ним относятся: приуроченность к рифтовой зоне, большая глубина, огромные запасы питьевой воды, ее чистота и прозрачность, необычайное богатство флоры и фауны и т.д.

Геохимикам и химикам Байкал и Ангара интересны тем, что на протяжении длительного изучения воды было установлено постоянство ее состава. В связи с этим имеющиеся литературные данные и собственная информация о химическом составе воды позволяют говорить о 70-летних некоторых вариациях ее состава и необходимости дальнейших наблюдений в мониторинговом режиме для решения различных вопросов.

Какие наиболее важные вопросы возникают при изучении химического состава ангарской воды и причины ее изменения: 1) низкая среднегодовая температура, 2) уникальная прозрачность, 3) постоянство ионного состава и минерализации, 4) повышенные содержания кислорода, 5) степень антропогенного воздействия и т.д.

Изучением воды Байкала и Ангары занимались очень многие российские и зарубежные исследователи (П.Ф. Бочкарев, В.А. Ветров и А.И. Кузнецова, К.К. Вотинцев, И.В. Глазунов, М.А. Грачев, Т.В. Ходжер, И.С. Ломоносов, П.В. Коваль, М.И. Кузьмин, О.А. Склярова, Е.Н. Тарасова, Г.М. Шпейзер, М.Н. Шимараев, В.Н. Синюкович, К.К. Falkner, R. Hofmann, M. Schmid, D. Williams, Y. Tanaka и многие другие, в том числе авторы).

## 1. Объект и методы исследования

Объектом многолетних исследований Института геохимии СО РАН (ИГХ СО РАН) являлась река Ангара в месте ее истока, расположенного в 70 км от Иркутска, вблизи пос. Листвянка. Являясь единственной рекой, которая вытекает из Байкала, Ангара представляет большой научный интерес у исследователей, так как может в той или иной степени отражать состав Байкала и его изменения.

ИГХ СО РАН проводит изучение состава воды Ангары на протяжении 20 лет – с 1997 г. [1-5]. Для сравнения используются ранее опубликованные данные, начиная с 1950 г. [6, 7, 8, 9] (таблица).

Таблица 1

Средний химический состав воды, минерализация и pH в истоке реки Ангары

| Компонент/год       | Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | ΣМ            | O <sub>2</sub> | pH          |       |
|---------------------|---------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|---------------|----------------|-------------|-------|
| 1950-1955 г. [6]    | 4,30                            | 16,76            | 2,30             | 67,50                         | 0,43            | 4,24                          | 95,53         | 12,39          | 7,45        |       |
| 1957-1961 г. [8]    | 5,6                             | 15,3             | 3,2              | 64,7                          | 0,90            | 4,50                          | 94,4          | –              | –           |       |
| 1984-1995 г. [9]    | 4,20                            | 15,9             | 3,2              | 62,70                         | 0,90            | 6,20                          | 91,3-<br>96,7 | –              | 7,5-<br>8,5 |       |
| 1997-2005 г. [1, 2] | 4,33                            | 15,06            | 3,33             | 65,98                         | 0,62            | 5,40                          | 94,73         | 12,25          | –           |       |
| 1997-2013 г. [1-5]  | 4,2                             | 15,4             | 3,3              | 66,2                          | 0,60            | 5,70                          | 95,60         | 11,80          | 7,5         |       |
| 2017 г.             | водозабор                       | 3,20             | 15,3             | 2,8                           | 58,07           | 0,8-1,99                      | 3,7-          | 86,7-          | 8,0-        | 6,78- |
|                     |                                 | 4,59             | 16,4             | 3,6                           | 66,86           |                               | 6,78          |                |             |       |
|                     | берег                           | 4,02             | 15,6             | 2,7                           | 57,6            | 0,78-<br>2,04                 | 4,32-         | 87,4-          | 10,4-       | 7,01- |
|                     |                                 | 4,64             | 16,5             | 3,3                           | 66,77           |                               | 6,71          |                |             |       |

Примечание: прочерк – отсутствие данных

В 2011 г. на водозаборе в районе истока Ангары была установлена ультрафиолетовая защита. В связи с этим в 2017 г. было принято решение проводить одновременно

опробование воды на водозаборе и в береговой части Ангары с целью определения возможных отличий в химическом составе воды.

Отбор воды осуществлялся ежемесячно. Длина трубы на водозаборе около 90 м. Вода поступает с глубины 5 м, глубина реки в этом месте 4-6 м. При этом рядом в Байкале отмечается резкое увеличение глубины до 400 м. В береговой части реки опробование воды проводили на удалении 1,5-2 м от берега напротив Шаман-Камня, с глубины 0,4-0,5 м.

Пробы отбирались в чистые (предварительно сполоснутые) полиэтиленовые бутылки вместимостью 1 л для определения  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{E}_c$ ,  $\text{E}_H$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , а также pH и общей минерализации.

ФГБУН Институт геохимии СО РАН (ИГХ СО РАН) имеет лицензию Росгидромета на проведение опробования различных компонентов окружающей среды.

Химические анализы выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН».

## 2. Результаты и обсуждение

В данной публикации рассмотрены особенности только макрокомпонентного состава воды истока Ангары в 2017 г., микроэлементный состав будет рассмотрен позднее.

Обзор полученных ежемесячных данных по ионному составу воды истока Ангары в 2017 г. показал отчетливо выраженные закономерности в изменении ее состава. В 2017 году в районе истока отмечались необычно высокие вариации температуры воздуха: от  $-30$  до  $+30$  градусов. Отчетливо видно, что поверхностная вода истока прогрелась раньше, чем придонная, поступающая из Байкала (рис. 1). Однако в последующие месяцы осенью придонная вода из водозабора дольше оставалась более теплой.

Уже давно известно, что вода Байкала и истока относится к слабоминерализованному гидрокарбонатно-кальциевому типу, что подтверждается и в прошедшем 2017 году. Предельный минимум величины pH зафиксирован в июле, а максимум – в мае (рис. 1).

Содержание кислорода в воде истока и Байкала в 2017 г. изменялось от 8 до 14 мг/л. Минимальное значение отмечалось в жарком июле, когда наиболее была активизирована фито- зоопланктонная жизнь в водоеме истока Ангары.

Суммарная концентрация растворенных солей в воде в среднем составляет около 96-100 мг/л. В течение последних 20 лет минимальное содержание отмечалось в прошедшем июле 2017 г. – 87 мг/л, максимальное 112 мг/л – в мае 2012 г. Однозначно можно сказать, что повышенная минерализация в 2017 г. характерна для периода осень-зима-весна. Соответственно изменяется содержание гидрокарбонат-иона и значение pH (рис. 1).

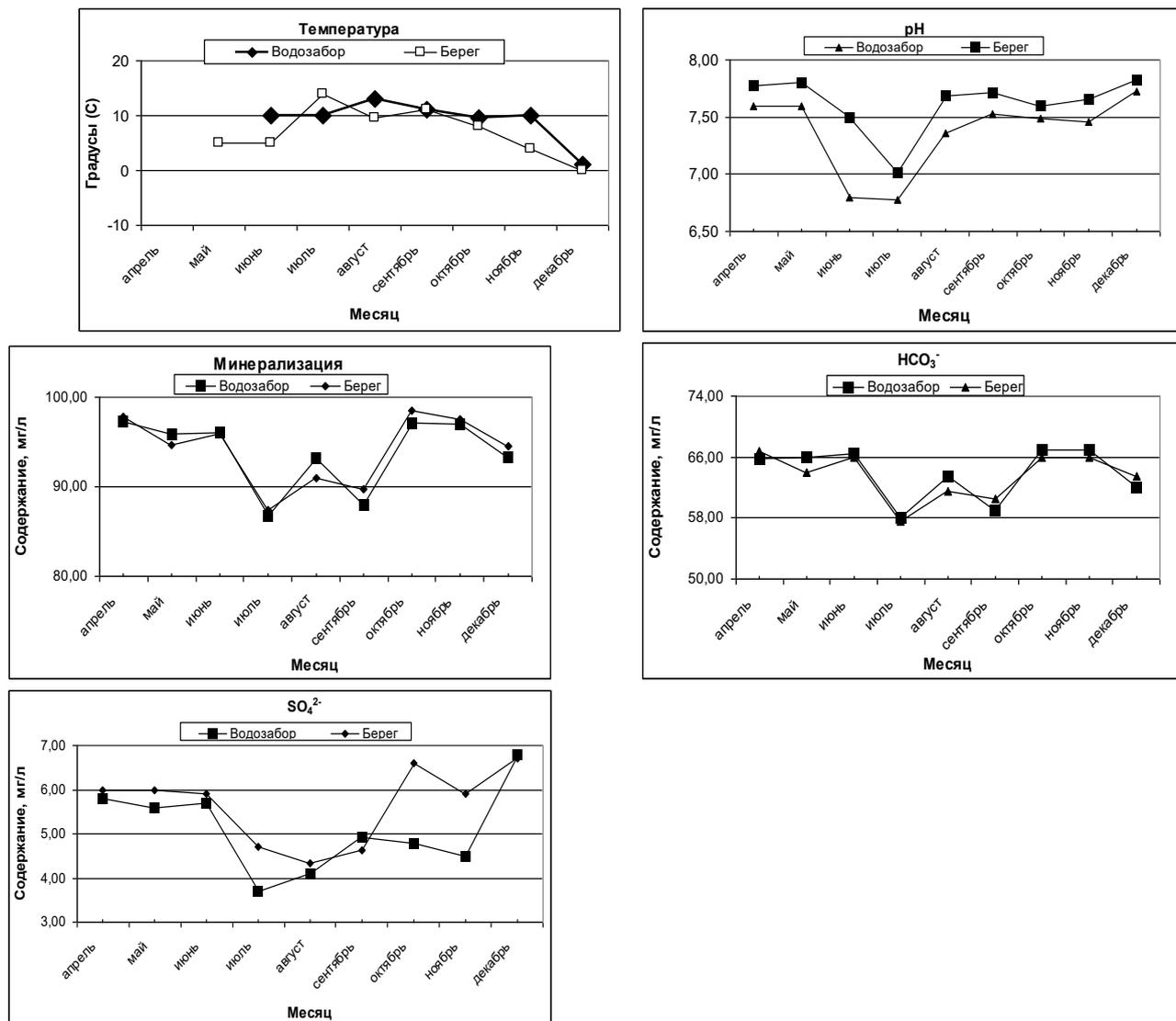


Рис. 1. Изменение температуры, pH, минерализации, анионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в воде истока Ангары в 2017 г

В какой-то мере эти данные совпадают с периодами повышенной и пониженной температуры воды истока Ангары. Некоторые расхождения в конфигурации кривых составов воды на водозаборе и в береговой линии можно объяснить тем, что вода водозабора, поступающая с глубины 5 м, прогревается относительно позже поверхностной береговой воды истока.

Ежемесячное изменение содержаний сульфат-иона происходит примерно аналогично гидрокарбонат-иону.

В распределении катионов кальция и магния отмечается близость содержаний независимо от места отбора пробы – из водозабора или поверхностной воды истока. При этом катионы калия и натрия показывают отличия в составах. На водозаборе их содержания уменьшаются в 2 раза в летнее время года за счет, вероятно, более низкой температуры воды, к которой наиболее чувствительны концентрации калия. Уменьшение в летнее время концентраций кремния, фосфора и азотсодержащих компонентов вполне закономерно (рис. 2).

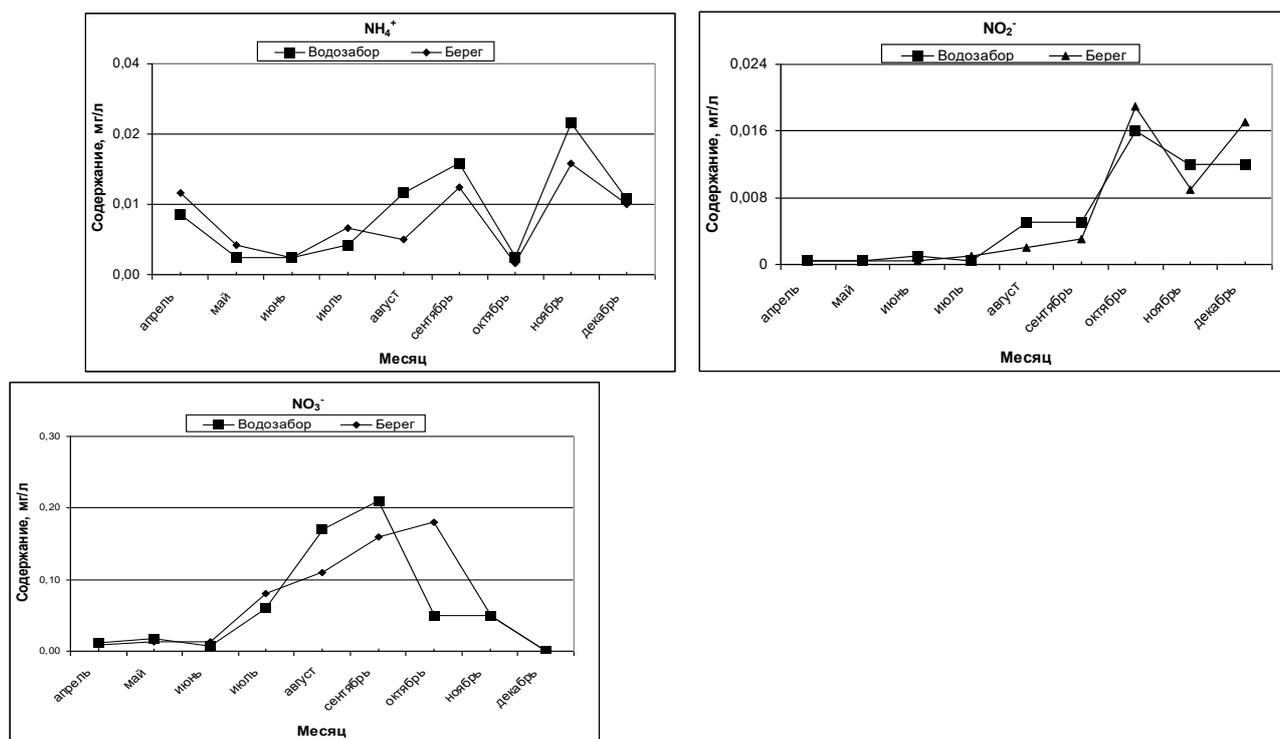


Рис. 2. Распределение азотсодержащих компонентов (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) в воде истока Ангары в 2017 г

Азотистые соединения в воде истока (рис. 2) наиболее резко реагируют на изменение температуры и соответственно на оживление и бурный рост или замирание жизни фито- и зоопланктона в воде.

В весенне-летнее время, когда начинается вегетационный период содержания нитрита, нитрата и катиона аммония очень низкие. С наступлением похолодания содержания нитратов резко увеличиваются. Стоит отметить увеличение содержаний нитрат-иона в сентябре 2017 г. и затем уменьшение при похолодании. Предположительно это может быть связано с увеличением объема сточных вод в пос. Листвянка в связи с огромным количеством туристов на Байкале в летнее время.

В распределении содержаний Cl-иона в течение 2017 г. отмечается 2 повышения – весной и более контрастное – осенью. Возможно, это обусловлено также увеличением туристической нагрузки на воду Байкала и соответственно на исток Ангары.

Содержания фтор-иона в истоке и Байкале довольно низкие – 0,17-0,26 мг/л. Некоторое повышение содержаний характерно для весеннего периода. В этот период началось снеготаяние на Байкале, снеговая вода поступает в незамерзающий исток и возможно ее некоторое обогащение F<sup>-</sup> за счет атмосферного загрязнения снега (рис. 3).

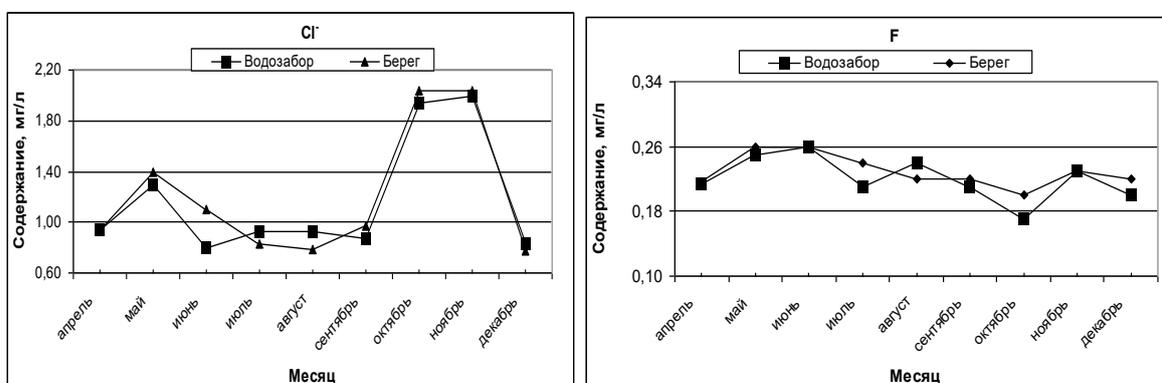


Рис. 3. Изменение ионного состава, минерализации и рН в воде истока Ангары в 2017 г

## Выводы

Показано, что макрокомпонентный состав воды истока Ангары претерпевает незначительные изменения в течение 2017 года, но по среднегодовым показателям большинства ионов близок к периоду 1950-2013 гг. В основном эти изменения обусловлены климатом, сезонами года и соответственно меняющейся температурой воды. При этом никакого превышения предельно допустимых концентраций катионов, анионов, pH и минерализации для питьевых вод не замечено, вода Байкала и истока Ангары соответствует нормам чистых питьевых вод.

Сравнение данных по составу воды с предыдущими годами исследований свидетельствует как о межгодовых, так и внутригодовых геохимических циклах, обусловленных климатом, уровнем Байкала, атмосферным переносом и другими факторами.

В 2017 г. отмечено возможное антропогенное воздействие и повышение некоторых ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) (но не выше ПДКпв.) в составе воды истока Ангары за счет интенсивного развития туризма, проявляющегося в осенний период, но пока это только предположение.

Необходимо проведение дальнейших мониторинговых исследований химического состава воды в истоке Ангары и на Байкале.

## Библиографический список

1. Коваль П. В. Ртуть в воде истока р. Ангары / П. В. Коваль, Ю. Н. Удодов, Л. Д. Андрулайтис, В. А. Саньков, А. Е. Гапон // ДАН. – 2003. – Т. 389. – № 2. – С. 235–238.
2. Коваль П. В. Гидрохимические характеристики поверхностного стока озера Байкал (1997-2003) / П. В. Коваль, Ю. Н. Удодов, Л. Д. Андрулайтис, А. Е. Гапон, О. А. Склярова, С. Е. Чернигова // ДАН. – 2005. – Т. 401. – № 5. – С. 663–667.
3. Гребенщикова В. И. Мониторинговые исследования микроэлементного состава воды истока р. Ангары / В. И. Гребенщикова, Н. А. Загорулько // Вода: химия и экология. – 2012. – № 12. – С. 3–8.
4. Гребенщикова В. И. Мониторинговые исследования ионного состава воды истока р. Ангары (озеро Байкал) / В. И. Гребенщикова, Н. А. Загорулько, М. В. Пастухов // Вода: химия и экология. – 2011. – № 4. – С. 2–8.
5. Гребенщикова В. И. Многолетние мониторинговые исследования макро- и микрокомпонентного состава истока реки Ангары / В. И. Гребенщикова, Н. А. Загорулько // Вестник ИГСХА. - Иркутск, 2013. – Ч. II. – Вып. 57. – С. 88–95.
6. Глазунов И. В. Гидрохимический режим и химический сток реки Ангары / И. В. Глазунов // Гидрохимические исследования озера Байкал. Труды Лимнологического института. – М. : Изд-во Академии наук СССР, 1963. – Т. III (XXIII). – С. 57–94.
7. Вотинцев К. К. Гидрохимический режим озера Байкал в районе пос. Лиственничного / К. К. Вотинцев, И. В. Глазунов // Гидрохимические исследования озера Байкал. Труды Лимнологического института. – М. : Изд-во Академии наук СССР, 1963. – Т. III (XXIII). – С. 3–56.
8. Николаева М. Д. К гидрохимии Иркутского водохранилища / М. Д. Николаева // Биология Иркутского водохранилища. Труды Лимнологического института. – М. : Изд-во «Наука», 1964. – Т. II (31). – С. 17–40.
9. Шпейзер Г. М. Водноэкологический мониторинг и качество вод реки Ангары / Г. М. Шпейзер, Л. И. Дедова, В. М. Дюберг, А. Г. Евсютин, Т. В. Жучева, Л. П. Куимова, Л. И. Лобкова, И. С. Ломоносов, А. А. Макаров, А. Л. Малевский, Л. Б. Прохвонник, Б. И. Писарский // Материалы 1-го научно-методического семинара. Состояние р. Ангары и пути управления использованием ресурсов и их качеством. – Второе издание. – М. : Московский общественный научный фонд, 2000. – С. 49–64.



УДК 550.4

*Л.М. Филимонова<sup>1</sup>, С.Н. Просекин<sup>2</sup>*

## **МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ТВЕРДОГО ОСАДКА СНЕГОВОГО ПОКРОВА В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА КАК ИНДИКАТОР ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**Аннотация.** *Исследован минеральный состав твердого осадка снега, отобранного в зоне влияния алюминиевого завода и на удалении от него. Выявлены критерии, позволяющие определить происхождение минеральных частиц. Техногенные фазы представлены алюмосиликатами, микросферулами муллита и магнетита, происхождение которых связано с высокотемпературными процессами. Аэрозоли природного происхождения чаще всего содержат кварц, полевые шпаты, глинистые минералы.*

**Ключевые слова:** *твердый осадок снега, минеральный состав, техногенные образования, рентгено-спектральный электронно-микронный анализ.*

<sup>1</sup> М.н.с., ИГХ СО РАН, Иркутск, l.filimonova2012@yandex.ru

<sup>2</sup> М.н.с., ИГХ СО РАН, Иркутск, pros.sergey@gmail.com

**L.M. Filimonova<sup>1</sup>, S.N. Proseckin<sup>2</sup>**

## **MINERAL STRUCTURE OF THE SOLID SEDIMENTATION OF THE SNOW IN THE ZONE OF THE INFLUENCE OF THE ALUMINUM PLANT AS THE ENVIRONMENTAL POLLUTION IMPACT INDICATOR**

**Annotation.** *The mineral composition of the solid snow sediment was determined, which was selected in the zone of influence of the aluminium plant and at a distance from it. The criteria allowing to determine the origin of mineral particles are revealed. Technogenic phases are represented by aluminosilicates, microspherules of mullite and magnetite, the origin of which is associated with high-temperature processes. Aerosols of natural origin most often contain quartz, feldspar, clay minerals.*

**Key words:** *solid snow precipitate, mineral composition, technogenic formations, X-ray spectral electron-microprobe analysis.*

### **Введение**

Иркутский алюминиевый завод представляет мощный промышленный узел, выбросы загрязняющих веществ которого оказывают сильное воздействие на окружающую среду. Количество газопылевых выбросов определяется тем, что на получение одной тонны алюминия расходуется до 25 кг фтора, поступающего с фтористыми солями, 10–16 кг серы, присутствующей в анодной массе, и 20–25 кг натрия, привносимого с кальцинированной содой, используемой в системе газоочистки. Таким образом, с 1962 г. на территорию, прилегающую к алюминиевому заводу, поступило приблизительно 100000 т фтора, 150000 т серы и около 80000 т натрия [1]. В связи с этим, контроль над содержанием фтора, серы, натрия и других продуктов техногенеза в атмосфере и твердых аэрозолях в зоне влияния завода – востребованное направление.

Результаты исследования позволили установить, что вещественный состав твердого осадка снега строго контролируется химико-минералогическими особенностями газопыле-

вых выбросов основных источников загрязнения. Гранулометрический анализ позволил идентифицировать происхождение пылеаэрозолей, выявив их техногенную природу.

Одним из наиболее эффективных методов изучения состава твердого осадка снега является снегогеохимическая съемка. Снеговой покров является уникальным природным накопителем, хранящим информацию о составе и пространственном распределении загрязняющих веществ во времени [2-3]. В работах, выполненных в техногенно-нагруженных районах, чаще всего рассматривается химический состав поллютантов, и только небольшая часть исследований посвящена изучению минеральной составляющей [4].

Обозначенные выше факты обуславливают необходимость детального изучения минерального состава твердого осадка снега имеющего как природное, так и техногенное происхождение.

## 1. Объекты и методы исследования

Район исследования включал в себя город Шелехов, части Шелеховского и Иркутского промышленных районов (рис.1).

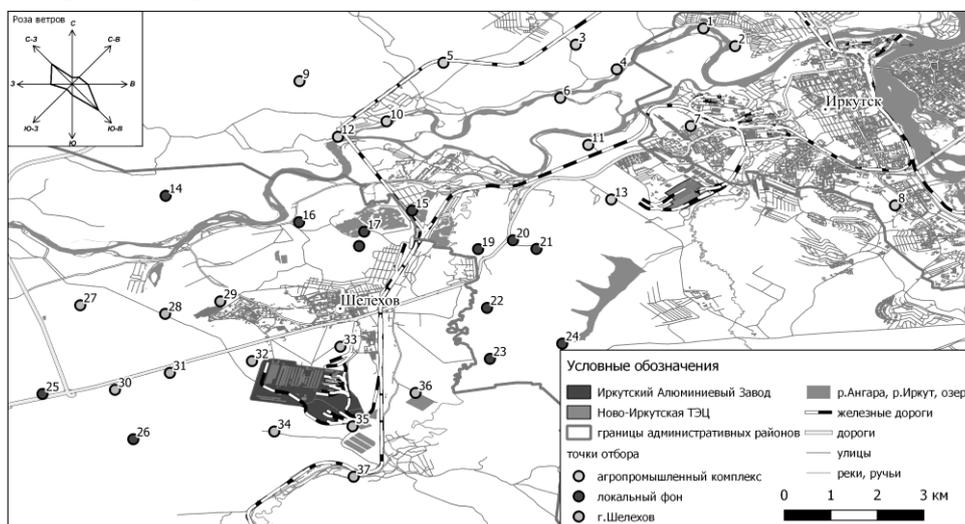


Рис.1. Обзорная карта района исследования

Снеговая съемка проводилась в начале марта 2013–2015 годов, в конце сезона устойчивого снежного покрова перед началом подтаивания. Схема отбора проб составлена с учетом розы ветров и характера рельефа, а также расположения и особенностей источника загрязнения [5]. Распределение мест отбора проб по площади исследования не равномерно. Это, с одной стороны, связано с невозможностью взятия проб непосредственно на территории промышленного объекта и жилых массивов. С другой стороны, с особенностями источника загрязнения, например, высота труб не допускает отбор снеговых проб в непосредственной близости к ним. Фоновые точки располагались в зоне равномерно удаленной от источника загрязнения.

С целью изучения минеральной составляющей твердого осадка снега и распределения в ней элементов в виде отдельных фаз и включений был проведен рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (РСМА) на рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония).

В режиме растрового электронного микроскопа во вторичных и в обратно рассеянных электронах изучены поверхность, размеры, форма частиц, а также фазовое распределение исследуемого материала по матрице образцов.

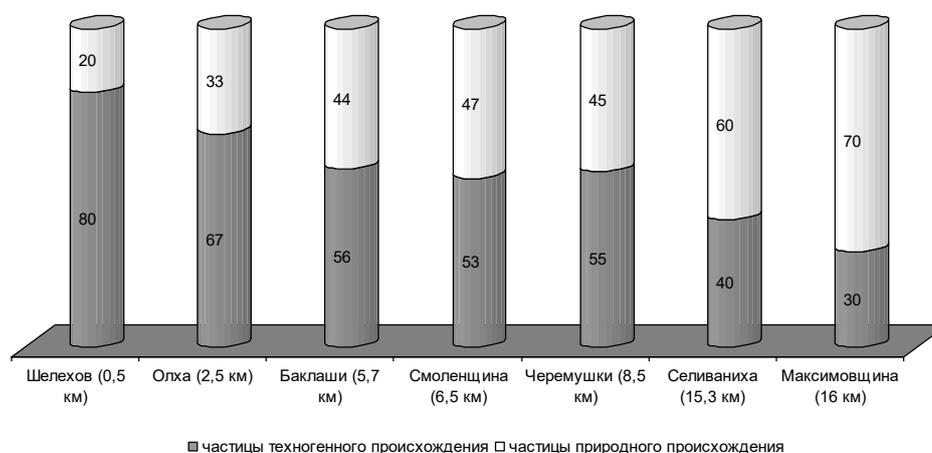
Элементный состав частиц твердых осадков снега предварительно был определен с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 5–10 нА, диаметре зонда 1 мкм, времени набора спектров 30–60 с. Спектры обработаны по программе полуколичественного анализа Programme of Semiquantitative Analysis программного обеспечения ЭДС микроанализатора Superprobe JXA-8200.

Количественные определения химического состава снегового покрова определены с помощью волновых спектрометров при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, диаметре зонда 1 мкм. Измерение интенсивностей аналитических линий для элементов Ni, Cu, Zn, Ba, As, Zr, Sn, Pb при количественном анализе проведено с экспозицией 40 с, фона с экспозицией 20 с. Для остальных элементов измерения выполнены, соответственно, при 10 и 5 с. Расчет содержаний и поправок на матричные эффекты выполнен ZAF-методом по программе количественного анализа Programme of Quantitative Analysis программного обеспечения микроанализатора [6].

Дополнительно на частицах твердого осадка снега изучено распределение определяемых элементов по поверхности частиц в рентгеновских характеристических лучах этих элементов. (В образцах исследованы области частиц, в которых при проведении количественного анализа были обнаружены большие содержания Na, K, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, Fe, Cu, F, S).

## 2. Результаты и обсуждения

Результаты рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа позволили установить зависимость состава твердых аэрозолей от интенсивности техногенной нагрузки. Это проявляется в изменении соотношения частиц природного и техногенного происхождения. Критериями для отнесения частиц к тому или иному типу служит фазовый и микроэлементный состав, а в ряде случаев форма частиц. Согласно данным РСМА, твердый осадок снега это механическая смесь частиц различной формы и размеров. Матрица всех исследуемых проб отобранных в районах отличающихся степенью и характером техногенной нагрузки неоднородна по составу. Наблюдаются частицы и конгломераты огранённой правильной формы, а также полуогранённой, овальной, сферической и неправильной формы. Размер частиц изменяется от 1 до 100 микрон, элементный состав представлен присутствующими в различных соотношениях массовых содержаний Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe. В твердом осадке снега фоновых участков встречаются кварц, полевые шпаты, гиббсит, глинистые минералы. Пыль техногенного происхождения содержит муллит, магнетит, оксиды алюминия, и др (рис.2).



**Рис.2. Изменение соотношения частиц природного и техногенного происхождения (%) в твердом осадке снега по мере удаления от источника загрязнения**

Были идентифицированы следующие типы техногенных частиц (рис.3):

1. Микросферы размерами от 3 до 100 мкм. Частицы светлого и белого цвета, состоящие из оксидов железа (67 %), алюминия (10 %), и обогащенные марганцем, цинком, никелем, медью. Мышьяк, хром и другие микроэлементы, характерные для алюминиевых производств, присутствуют в пробе в высоких концентрациях, но в рассеянном виде (т.е. на мелкодисперсных частицах).

2. Частицы с изъеденной поверхностью также обогащены железом (78 %), серой и марганцем, частично никелем. Большинство других элементов существует в рассеянном виде. Образование частиц происходит в процессе сгорания топлива. Поэтому, вследствие аккреции они слипаются и укрупняются. Следует учитывать, что это не сульфиды, а конгломераты оксидов.

3. Пористые пеплоподобные частицы размерами 5–50 мкм (рисунок 7), на 80 % состоящие из оксида алюминия, частично обогащенные натрием, обнаружены в пробах, отобранных в районе города Шелехова, поселка Олха и в промышленной зоне алюминиевого завода. Мышьяк, цинк и другие тяжелые металлы присутствуют в пробе также в рассеянном виде. Предположительно, их высокое содержание объясняется совместной конденсацией компонентов газовых выбросов на мелкодисперсных частицах.

4. Обломки природных минералов – частицы правильной ограненной формы размерами от 3 до 20 мкм присутствуют в пробах, отобранных в фоновых районах. Их химический состав указывает на то, что они имеют терригенное происхождение. Все частицы обогащены кварцем, алюминием, кальцием и, частично, калием. Вероятно, это минералы, присутствующие в почвах – гиббсит, кварц, полевые шпаты. Фтор и микроэлементы, характерные для районов с высокой техногенной нагрузкой, в данной пробе присутствуют в низких концентрациях.

В результате выполненных исследований установлено, что в твердом осадке снеговых проб в районе ОАО «РУСАЛ Братск» преобладают частицы техногенного происхождения: оксиды и силикаты алюминия, оксиды железа, алюминия, а также сульфаты железа. Фтор, мышьяк и тяжелые металлы обнаружены только в мелкодисперсных частицах, проб, отобранных в районах, прилегающих к алюминиевому заводу. Чаще других встречаются оксиды алюминия, магнетит, муллит. Гранулометрический и морфологический состав техногенных аэрозолей неоднороден.

Присутствие в твердом осадке снега оплавленных гранул магнетита, кварцевого стекла, оксида алюминия, муллита, образование которых возможно только при высоких температурах, указывает на то, что эти частицы поступают в окружающую среду с выбросами топливно-энергетического комплекса. Другой отличительной особенностью проб, отобранных вблизи алюминиевого завода, является преобладание микрочастиц с высоким содержанием алюминия, железа, серы и кварца.

Таким образом, минеральный состав пылеаэрозолей позволяет установить степень техногенной нагрузки, а микроэлементный состав и аморфизированность частиц – охарактеризовать их происхождение. Это возможно, поскольку распределение таких элементов как Си,

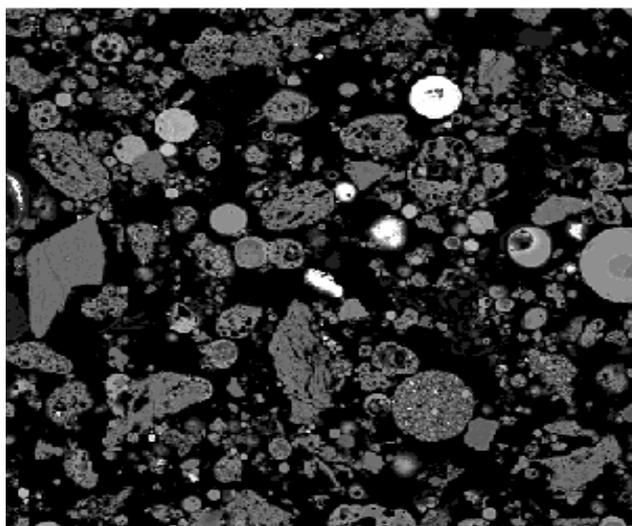


Рис.2. Общий вид частиц различной формы и размеров

As, Ni, Pb, Cr, Zn, Na, S зависит от размерности частиц и определяется процессами сорбции элементов из газовой фазы на их поверхности. Следовательно, основная доля техногенной нагрузки – это выбросы алюминиевой промышленности и топливно-энергетического комплекса.

### 3. Выводы

В результате исследований был определен вещественный состав твердого осадка снега. Обработка данных по химическому и минеральному составу позволила определить критерии, по которым можно установить происхождение минеральных частиц.

Установлено что элементами позволяющими идентифицировать газопылевые выбросы алюминиевого завода являются Al, F, As, Be, Na, Cd, Pb, Ni; теплоэнергетического комплекса Si, Fe, Ca, Al, Sc, Sr; агропромышленного комплекса Cu, Hg, Mg, P Mn, Cr. Эти геохимические аномалии находят объяснение в минеральном и гранулометрическом составе.

Во-первых, это минеральный состав, так если в твердом осадке снега преобладают муллит, магнетит, аморфный кварц, фторид алюминия, ферросилит, анкерит, то, несомненно, это аэрозоли, которые имеют техногенное происхождение. На них накапливаются в первую очередь те элементы которые присутствуют в сырье например в сжигаемых углях (Cu, Mn, В, Zn). Поэтому этими элементами обогащены, это частично оплавленные или вспученные частицы с относительно высокой степенью окатанности. Во-вторых, содержания фтора, алюминия, мышьяка, бериллия, кадмия присутствующих как в глиноземе так и в хиолите и криолите используемых на алюминиевом заводе строго взаимосвязаны с твердыми частицами присутствующими в газопылевых выбросах. Главными минеральными фазами в пробах являются фторид алюминия,  $\gamma$ -глинозем, тетрафторалюминат натрия  $\text{NaAlF}_4$ . В меньших количествах присутствуют  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ . Токсичные элементы (As, Cd, F) существуют в виде примесей в основных минеральных фазах, либо в виде самородных фаз и окислов. Таким образом, объясняется причины существенно отличающейся растворимости практических всех компонентов поступающих с газопылевыми выбросами алюминиевых производств. Все основные соединения фтора натрия и серы сами по себе легко растворимы поэтому элементы примеси, адсорбированные на частицах легко переходят в раствор.

Высокие концентрации алюминия характерны и для природных аэрозолей, однако в них содержание фтора существенно ниже. Концентрация алюминия в снеговой воде на фоновых участках не менее чем в три раза ниже, чем в зоне воздействия алюминиевых производств. Это подтверждает, что алюминий в техногенных пылеаэрозолях присутствует в легкорастворимых формах.

### Библиографический список

1. Головных Н.В. Моделирование и сокращение потерь фторсодержащих компонентов в производстве алюминия / Н.В. Головных, В.А. Бычинский, Л.М. Филимонова, К.В. Чудненко // Химическая технология. – 2016. – № 2. – С. 65–73.
2. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей и почв / Е.Г. Язиков, А.В. Таловская, Л.В. Жорняк. . – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 264 с.
3. Филимоненко, Е.А. Особенности вещественного состава пылевых атмосферных выпадений в зоне воздействия предприятия топливно-энергетического комплекса (на примере Томской ГРЭС-2) / Е.А. Филимоненко, А.В. Таловская, Е.Г. Язиков // Оптика атмосферы и океана. – 2012. – № 10. – С. 896–901.
4. Головных Н.В. Геоэкологические исследования загрязненности почв в зоне влияния алюминиевого завода / Н.В. Головных, В.А. Бычинский, О.М. Глазунов, Л.М. Филимонова // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2014. – С. 224–232.
5. Филимонова Л.М. Оценка атмосферного загрязнения методами геохимической съемки снегового покрова в районе алюминиевого производства / Л.М. Филимонова, А.В. Паршин, В.А. Бычинский // Метеорология и гидрология. – 2015. – № 7–2. – С. 75–84.

6. Belozerova O.YU. A method of electron –probe x-ray spectrum microanalysis of individual particles with the size factor taken into account / O.YU. Belozerova, L.A. Pavlova, A.L. Finkelshtein // Industrial Laboratory. – 2000. – V.66, № 9. – P.565–568.



УДК 504.064

*А.В. Богданов<sup>^1</sup>, А.С. Шатрова<sup>^2</sup>, А.И. Шкрабо<sup>^3</sup>*

## ОЦЕНКА ВОЗМОЖНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ И ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В РАЙОНЕ СОЛЗАНСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЛОЩАДКИ ОАО «БЦБК»

**Аннотация.** В статье представлены данные по оценке состояния объектов окружающей среды в районе Солзанской промплощадки ОАО «Байкальский ЦБК». В ходе проведения исследований было установлено превышение нормативных показателей некоторых загрязняющих веществ в почве. Также была проведена оценка токсичности почв промплощадки ОАО «БЦБК».

**Ключевые слова:** ОАО «Байкальский ЦБК», загрязнение почв, тяжелые металлы, мониторинг, токсичность.

### Об авторах:

<sup>^1</sup> Д.т.н., профессор кафедры «Обогащения полезных ископаемых и охраны окружающей среды», ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск, e-mail: bogdanov.lab@istu.edu

<sup>^2</sup> Младший научный сотрудник лаборатории экологического мониторинга природных и техногенных сред, ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск, e-mail: [unicorn1990@rambler.ru](mailto:unicorn1990@rambler.ru)

<sup>^3</sup> Научный сотрудник лаборатории экологического мониторинга природных и техногенных сред, ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск, e-mail: bogdanov.lab@istu.edu

*A. V. Bogdanov, A. S. Shatrova, A. I. Shkrabo*

## ESTIMATION OF POSSIBLE ENVIRONMENTAL RISKS AND DYNAMICS OF CHANGING THE STATE OF THE ENVIRONMENT IN THE SOLZAN INDUSTRIAL SITE DISTRICT OF «THE BAIKAL PULP AND PAPER MILL»

**Abstract.** The article presents data on the assessment of the state of environmental objects in the area of the Solzan industrial site of «the Baikal Pulp and Paper Mill». In the course of the research, it was established that the normative indices of some pollutants in the soil were exceeded. An assessment was made of the toxicity of the soils of the industrial site of «the Baikal Pulp and Paper Mill».

**Keywords:** the Baikal Pulp and Paper Mill, soil pollution, heavy metals, monitoring, toxicity.

### Введение

Ликвидация накопленного вреда окружающей среде, вследствие хозяйственной и иной деятельности, в условиях возрастающей экономической активности и глобальных изменений климата является одной из целей государственной политики в сфере обеспечения экологической безопасности, необходимой для благоприятной жизни человека и устойчивого развития экономики. Согласно указу Президента Российской Федерации от 19.04.2017 г. № 176 «О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года» ежегодно, на территории РФ образуется 4 млрд. тонн отходов, при

этом перерабатывается около 40% и свыше 30 млрд. тонн отходов накоплено в результате прошлой хозяйственной деятельности. По итогам инвентаризации территорий РФ к 2017 году выявлено 340 объектов накопленного вреда окружающей среде, являющихся источником потенциальной угрозы жизни и здоровью 17 млн. человек. При этом отходы физико-химической очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности представленные, как правило, коллоидными осадками шлам-лигнина вносят огромный вклад в основную массу отходов, которые к настоящему времени не удалось утилизировать. Одним из таких примеров являются накопленные отходы прошлых лет ОАО «Байкальский ЦБК» (ОАО «БЦБК»). Предлагаемые варианты утилизации осадка такие, как омоноличивание с применением извести или золы, обработка солями железа, вермикулирование, транспирация или их простое захоронение к настоящему времени в практике не нашли никакого применения. Карты-накопители ОАО «БЦБК», объемом более 8 млн. м<sup>3</sup>, расположены в сейсмо- и селеопасной зоне на площади более 145 Га [1-2]. Опасные отходы находятся в двухстах метрах от населенных пунктов и четырехстах метрах от оз. Байкал, который отнесен ЮНЕСКО к объектам мирового наследия и представляют собой огромную социально-экологическую опасность. Таким образом, разработка экологически безопасной технологии комплексной переработки осадков шлам-лигнина, которая базируется на принципах наилучших доступных технологий, при обращении с отходами, является крайне актуальной задачей для всего Байкальского региона. Работа выполнена в рамках ФЦП "Охрана озера Байкал и социально-экономическое развитие Байкальской природной территории на 2012-2020 годы", государственной программы Иркутской области «Охрана окружающей среды на 2014 - 2020 годы» и хозяйственно-договорной темы по проекту «Реализация мероприятий по ликвидации негативного воздействия отходов, накопленных в результате деятельности ОАО «БЦБК».

Для оценки возможных экологических рисков и динамики изменения состояния окружающей среды в районе промышленной площадки карт-накопителей ОАО «БЦБК» в период с 2012-2017 гг. отбирались и анализировались образцы проб почв, растений, подземных и надшламовых вод, осадков. Исследования проводились в аккредитованной лаборатории экологического мониторинга природных и техногенных сред ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» ROCC RU.0001.518897. На рис. 1 изображен космический снимок района расположения карт накопителей Солзанской площадки ОАО «БЦБК», на котором нанесены точки отбора проб объектов окружающей среды. При этом первая цифра соответствует номеру карт-накопителей, а вторая порядковому номеру отобранных вблизи данной карты-накопителя образцов. Также осуществлялся отбор проб вдоль автомобильной дороги М55 (а.д.1, а.д.2 и а.д.3).



**Рис. 1. Космический снимок (Картографические данные: Google) и точки пробоотбора объектов окружающей среды на Солзанской промплощадке ОАО «БЦБК»**

Содержание металлов в пробах объектов окружающей среды определяли с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии на атомно-абсорбционном спектрофотометре AA-7000 (SHIMADZU, Япония) и методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE-9000 (SHIMADZU, Япония), анионы и катионы измерялись методом капиллярного электрофореза на приборе «КАПЕЛЬ-105М», органические вещества флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02-3М», а также с применением газовой хроматомасс-спектрометрии на приборе GCMS - QP2010 Plus. Подготовка проб и выполнение анализов выполнены по методикам ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98, ПНД Ф 16.1:2.21-98, ПНД Ф 16.1:2.3:3.44-05.

В ходе проведения аналитических исследований было установлено, что содержание некоторых загрязняющих веществ в объектах окружающей среды на порядок превышает нормативные показатели и региональный фон химических элементов, содержащихся в почвах района Южного Прибайкалья [3](рис. 2).

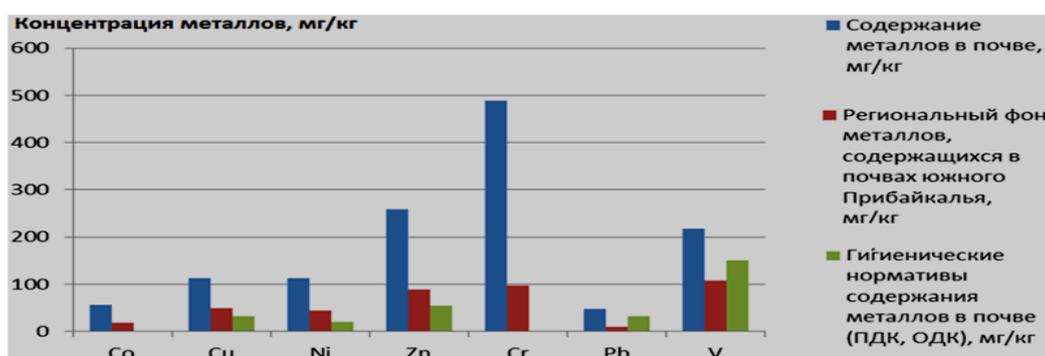


Рис. 2. Сравнение среднего содержания металлов в отобранных образцах почвы на Солзанской площадке в 2017 году с региональным фоном концентраций в почвах района Южного Прибайкалья и с гигиеническими нормативами

Анализ полученных данных мониторинга состояния объектов окружающей среды в значительной степени соответствуют полученным данным пяти прошлых лет (среднее отклонение не превышает 5-10%) [4](табл. 1).

Таблица 1

Среднее содержание загрязняющих веществ в почве вблизи промплощадки ОАО «БЦБК»

| Показатель, мг/кг | 2013 г. | 2014 г. | 2015 г. | 2016 г. | 2017 г. |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Co                | 58      | 76      | 62      | 59      | 68      |
| Cu                | 110     | 108     | 112     | 98      | 116     |
| Ni                | 110     | 107     | 116     | 113     | 110     |
| Zn                | 270     | 249     | 260     | 255     | 258     |
| Cr                | 465     | 488     | 496     | 469     | 488     |
| Pb                | 52      | 39      | 42      | 44      | 48      |
| V                 | 205     | 216     | 209     | 222     | 217     |
| Hg                | 0,089   | 0,103   | 0,099   | 0,087   | 0,084   |
| As                | 4,6     | 5,2     | 5,1     | 4,4     | 5,3     |
| Cd                | 1,25    | 1,39    | 1,11    | 1,23    | 1,18    |
| Нефтепродукты     | 652     | 529     | 603     | 679     | 630     |
| Бенз(а)пирен      | 0,06    | 0,08    | 0,06    | 0,04    | 0,08    |
| Фенолы            | 0,89    | 0,65    | 0,73    | 0,78    | 0,77    |

По полученным данным был рассчитан суммарный показатель загрязнения почв z, который позволяет провести оценку степени опасности загрязнения почв комплексом тяжелых металлов. В табл. 2 отображены значения z в зависимости от точки отбора проб с ука-

занием координат. Как видно из табл. 2, вся почва относится к умеренно опасной категории загрязнения почв.

Таблица 2

**Определение значений суммарного показателя загрязнения почв z на Солзанской промплощадке**

| Точка | Координаты                 | Z    | Категории загрязнения почв |
|-------|----------------------------|------|----------------------------|
| 1.1   | 51°29'37.3"N 104°14'20.8"E | 17,1 | Умеренно опасная           |
| 1.2   | 51°29'43.7"N 104°13'31.4"E | 17,0 | Умеренно опасная           |
| 2.1   | 51°29'33.1"N 104°14'20.3"E | 17,2 | Умеренно опасная           |
| 2.2   | 51°29'38.6"N 104°13'29.3"E | 17,1 | Умеренно опасная           |
| 3.1   | 51°29'29.9"N 104°14'19.5"E | 17,3 | Умеренно опасная           |
| 3.2   | 51°29'34.4"N 104°13'25.9"E | 17,3 | Умеренно опасная           |
| 4.1   | 51°29'29.7"N 104°13'23.8"E | 17,5 | Умеренно опасная           |
| 4.2   | 51°29'25.7"N 104°14'14.8"E | 17,3 | Умеренно опасная           |
| 5.1   | 51°29'23.1"N 104°14'16.1"E | 17,4 | Умеренно опасная           |
| 5.2   | 51°29'22.7"N 104°13'21.5"E | 17,4 | Умеренно опасная           |
| 6.1   | 51°29'13.8"N 104°14'11.5"E | 17,4 | Умеренно опасная           |
| 6.2   | 51°29'18.4"N 104°13'22.9"E | 17,3 | Умеренно опасная           |
| 7.1   | 51°29'10.5"N 104°13'28.9"E | 17,2 | Умеренно опасная           |
| 7.2   | 51°29'02.9"N 104°13'56.9"E | 17,2 | Умеренно опасная           |
| 8.1   | 51°29'43.3"N 104°15'02.4"E | 16,5 | Умеренно опасная           |
| 8.2   | 51°29'46.7"N 104°14'34.7"E | 16,7 | Умеренно опасная           |
| 9.1   | 51°29'24.9"N 104°14'27.1"E | 17,1 | Умеренно опасная           |
| 9.2   | 51°29'30.5"N 104°15'08.8"E | 16,5 | Умеренно опасная           |
| 10.1  | 51°29'20.2"N 104°14'26.1"E | 17,2 | Умеренно опасная           |
| 10.2  | 51°29'15.0"N 104°14'46.4"E | 16,5 | Умеренно опасная           |
| а.д.1 | 51°29'48.1"N 104°13'32.3"E | 16,9 | Умеренно опасная           |
| а.д.2 | 51°29'41.1"N 104°14'15.9"E | 17,0 | Умеренно опасная           |
| а.д.3 | 51°29'30.7"N 104°15'29.3"E | 16,4 | Умеренно опасная           |

С применением программы Surfer построена схема распределения суммарного показателя загрязнения почв z на Солзанской промышленной площадке (рис. 3)

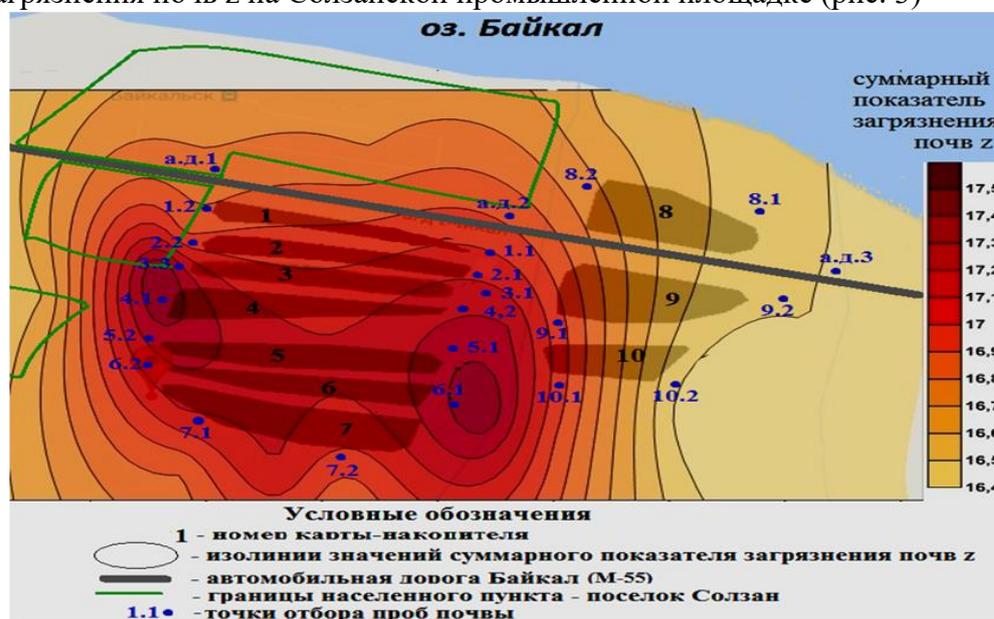


Рис. 3. Схема распределения суммарного показателя загрязнения почв z на Солзанской промплощадке ОАО «БЦБК»

Как видно из рис. 3, все полученные значения суммарного показателя загрязнения почв больше 16, что относит их к умеренно-опасной категории, и, согласно МУ 2.1.7.730-99 характеризуется повышенным уровнем общей заболеваемости населения. Стоит отметить, что Слюдянский район, на котором располагается ОАО «БЦБК» относится к наиболее небла-

гополучным территориям области по уровню первичной заболеваемости злокачественными новообразованиями в среднем за 5 лет [5].

Наиболее загрязненной является почва вблизи карт-накопителей №4-7, это может быть связано с тем, что на поверхности данных карт размещены отходы зол ОАО «БЦБК» и ТЭЦ, которые за счет их выветривания мигрируют с поверхности карт в окружающую среду.

Также были проведены исследования почв на ее фитотоксичность, где в качестве тест-объекта был выбран кресс-салат (*Lepidium sativum*) и набиотоксичность с использованием двух тест-объектов – водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) и дафнии (*Daphnia magna* Straus).

Для определения фитотоксичности почвы с Солзанской промплощадки ОАО «БЦБК» было взято четыре объединенные пробы; первая проба, состоящая из почвы вблизи карт-накопителей №1-3 (точки отбора 1.1, 1.2, 2.1, 2.2, 3.1, 3.2), вторая из почвы вблизи карт-накопителей №4-7 (точки отбора 4.1, 4.2, 5.1, 5.2, 6.1, 6.2, 7.1, 7.2), третья из почвы вблизи карт-накопителей №8-10 (точки отбора 8.1, 8.2, 9.1, 9.2, 10.1, 10.2) и четвертая из почвы вблизи автодороги (точки отбора а.д.1, а.д.2, а.д.3). Выращивание семян кресс-салата (*Lepidium sativum*) происходило в чашках Петри, при этом, в качестве контроля, выступала дистиллированная вода [6-7].

Исследования на фитотоксичность показали, что по сравнению с дистиллированной водой всхожесть семян кресс-салата, выращенных на водной вытяжке из почвы, отобранной на площадке ОАО «БЦБК» снижается на 15-38%, в зависимости от точки отбора, также страдает корневая система (средний размер корней у кресс-салата, выращиваемого на дистиллированной воде – 8,9 см, на почве – от 2,1 до 4,3 см). Самая низкая всхожесть семян наблюдается у почвенной вытяжке вблизи карт-накопителей № 4-7, что почти на 40% ниже, чем у контроля. На основании полученных данных были определены такие показатели, как энергия и дружность прорастания, скорость прорастания (табл. 3).

Таблица 3

## Показатели биотестирования водной вытяжки из почвы, отобранной на Солзанской промплощадке

| Показатели                                          | Почвенная вытяжка вблизи карт-накопителей №1-3 (точки отбора 1.1, 1.2, 2.1, 2.2, 3.1, 3.2) | Почвенная вытяжка вблизи карт-накопителей №4-7 (точки отбора 4.1, 4.2, 5.1, 5.2, 6.1, 6.2, 7.1, 7.2) | Почвенная вытяжка вблизи карт-накопителей №8-10 (точки отбора 8.1, 8.2, 9.1, 9.2, 10.1, 10.2) | Почвенная вытяжка вблизи автодороги (точки отбора а.д.1, а.д.2, а.д.3) | Дистиллированная вода (контроль) |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Всхожесть (за 7 суток), %                           | 77                                                                                         | 62                                                                                                   | 85                                                                                            | 85                                                                     | 100                              |
| Энергия прорастания (на 3и сутки), %                | 38                                                                                         | 31                                                                                                   | 54                                                                                            | 54                                                                     | 100                              |
| Дружность прорастания, шт. семян                    | 1,4                                                                                        | 1,1                                                                                                  | 1,6                                                                                           | 1,6                                                                    | 1,9                              |
| Скорость прорастания, сут.                          | 5,0                                                                                        | 5,1                                                                                                  | 4,9                                                                                           | 4,9                                                                    | 4,5                              |
| Средний размер корней                               | 3,3                                                                                        | 2,1                                                                                                  | 3,8                                                                                           | 4,3                                                                    | 8,9                              |
| Интенсивность начального роста корней (3 суток), см | 3,1                                                                                        | 1,4                                                                                                  | 3,5                                                                                           | 4,0                                                                    | 6,4                              |

Как видно из табл. 3, наиболее токсичной оказалась водная вытяжка из почвы, отобранной вблизи карт-накопителей №4-7 (точки отбора 4.1, 4.2, 5.1, 5.2, 6.1, 6.2, 7.1, 7.2), что коррелирует с суммарным показателем загрязнения почв z, который относит почвы к умеренно-опасной категории.

Таким образом, на основании имеющихся результатов можно сделать предположение об установлении некоторой стабилизации содержания загрязняющих веществ в объектах окружающей среды и возможном достижении их максимальной концентрации. Однако это не говорит о наступлении какого-то стабильного экологического баланса, поскольку его нарушение возможно в любое время под воздействием извне различных природных или техногенных факторов (сель, землетрясение более 9 баллов, использование необдуманных технологических решений). Для получения более полной информации о влиянии карт-накопителей Солзанской промплощадки ОАО «БЦБК» на объекты окружающей среды необходимо провести ряд дополнительных специализированных исследований.

#### Библиографический список

- 1) Федотов К.В. Рекуперация осадков карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК» / К.В. Федотов, А.В. Богданов, А.С. Шатрова // Целлюлоза. Бумага. Картон. - 2013. - № 10., С. 60.
- 2) Богданов А.В. Использование накопленных отходов целлюлозно-бумажной промышленности в качестве компонентного сырья для получения цементов / А.В. Богданов, А.С. Шатрова, О.Л. Качор // Экология и промышленность России. - 2017. - № 11. С. 15-19.
- 3) Гребенщикова В. И. Геохимия окружающей среды Прибайкалья, Байкальский геоэкологический полигон / В.И. Гребенщикова, Э. Е. Лустенберг, Н. А. Китаев и др., - Новосибирск, изд-во «ГЕО», 2008 г. – 235 с.
- 4) Богданов А.В. Мониторинг и рекультивация земель, нарушенных в результате деятельности ОАО «Байкальский ЦБК» /А.В. Богданов, А.С. Шатрова // Материалы научной конференции с международным участием «Почвы холодных областей: генезис, география, экология (к 100-летию со дня рождения профессора О.В. Макеева)», 2015 г. - Издательство БНЦ СО РАН, г. Улан-Удэ – С. 88-90.
- 5) Оценка влияния факторов среды обитания на здоровье населения Иркутской области. Информационно-аналитический бюллетень за 2014 год. – Иркутск, 2015. – 50 с.
- 6) Маячкина Н.В. Особенности биотестирования почв с целью их экотоксикологической оценки / Н.В. Маячкина, М.В. Чугунова //Вестник Нижегородского университета им. Н.Н. Лобачевского серия Биология. 2009. -№ 1. - С. 84-93.
- 7) Sheppard, S.C., Evenden, W.G., Abboud, S.A. A plant Life-Cycle Bioassay for contaminated soil, with comparison to other bioassays: mercury and zinc. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 25, pp.27-35



УДК 551.578.46:504.4:550.4:665.6.013(571)(574)

*Т.С. Шахова, А.В. Таловская, Е.Г. Язиков*

## ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СНЕЖНОГО ПОКРОВА (ТВЕРДОЙ ФАЗЫ) В РАЙОНАХ РАЗМЕЩЕНИЯ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ (ГГ.ОМСК, АЧИНСК, ПАВЛОДАР)\*

**Аннотация.** Исследование направлено на установление геохимической характеристики снежного покрова в окрестностях нефтеперерабатывающих заводов. Методы анализа: инновационный нейтронно-активационный анализ. Выявлены аномальные отношения La/Ce в твердой фазе снега в окрестностях Омского НПЗ. Установлены высокие концентрации некоторых химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях каждого исследуемого завода относительно фона.

**Ключевые слова:** нефтеперерабатывающий завод, снежный покров, химические элементы, редкоземельные элементы

#### Об авторах:

*Аспирант, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г Томск, [tatyana29@yandex.ru](mailto:tatyana29@yandex.ru)*

*К.г.-м.н., доцент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г Томск, [talovskaj@yandex.ru](mailto:talovskaj@yandex.ru)*

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта компании British Petroleum

*Д.г.-м.н., профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г Томск, [yazikovveg@tpu.ru](mailto:yazikovveg@tpu.ru)*

**T.S. Shakhova, A.V. Talovskaya, E.G. Yazikov**

## **ECO-GEOCHEMICAL PECULIARITIES OF SNOW COVER (SOLID PHASE) IN THE AREAS PETROLEUM REFINERIES LOCATION (OMSK, ACHINSK, PAVLODAR)**

**Abstract.** *Research is directed at establishing the geochemical characteristics of the snow cover in the vicinity of petroleum refineries. Methods of analysis: innovative neutron activation analysis. Revealed the anomalous La/Ce ratios in the solid snow phases in the vicinity of the Omsk refinery plant. Established the high concentrations of some chemical elements in the solid snow phases in the vicinity of each plant.*

**Keywords:** *petroleum refinery plant, snow cover, chemical elements, rare earth elements*

### **Введение**

Россия является одним из мировых лидеров по запасам, добыче и экспорту нефти. В нашей стране главенствующую роль в сырьевой базе жидких углеводородов играет Западно-Сибирский нефтегазовый бассейн, в недрах которого заключено две трети запасов и почти половина ресурсов нефти страны. Нефтью и газом обеспечивается более половины всех топливно-энергетических и химико-технологических потребностей мира. Объём их добычи, потребления и область использования в качестве сырья для производства различной продукции неуклонно растёт [1] и развитие мировой нефтехимии в ближайшем будущем будет опережать другие отрасли промышленности. В связи с этим идет строительство новых заводов и модернизация имеющихся предприятий по переработке нефти, и, соответственно, это будет отражаться на состоянии окружающей среды.

Одной из важных сред, определяющих состояние окружающей среды, является атмосфера, способная накапливать, перемешивать и распространять специфические компоненты различных отраслей промышленности. Специфичные компоненты могут характеризовать конкретный вид производства. Одним из способов поиска таких специфичных соединений в атмосферном воздухе является исследование депонирующих сред, контактирующих с атмосферой, таких как снеговой покров. К тому же необходимо применять методы, не используемые надзорными органами в сфере экологии и экологическими службами предприятий, позволяющие дополнить перечень загрязняющих веществ.

Целью нашего исследования являлось выявить эколого-геохимические особенности районов размещения нефтеперерабатывающих заводов по данным изучения снежного покрова (твёрдой фазы). Объекты исследования – территории в окрестностях Омского, Ачинского (Россия) и Павлодарского (Казахстан) нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), предмет исследования – твёрдая фаза снега.

### **Методы и методика исследования**

Общая методика работ включала отбор проб снежного покрова в окрестностях изучаемых НПЗ. Работы по отбору проб снежного покрова проходили в период максимального снегонакопления – конец февраля или начало марта. Все работы по отбору и подготовке проб снега выполнялись с учетом методических рекомендаций [2], методических рекомендациях ИМГРЭ [3] и руководстве по контролю загрязнения атмосферы [4], а также на основе многолетнего практического опыта эколого-геохимических исследований на территории Западной Сибири [5,6]. При выборе пунктов отбора проб были учтены параметры: преобладающее

среднегодовое направление ветра (ЮЗ, Ю) и направление ветра в зимний период, ландшафтные особенности территории, мощность источника выбросов и данные ранее проведенных исследований. Всего было отобрано 61 проб снега: в окрестностях Омского НПЗ – 25, Ачинского НПЗ – 24, Павлодарского НПЗ – 12. Снеговой покров отбирался методом шурфа на всю высоту снежного покрова, за исключением 5-10 см слоя над почвой, проба упаковывалась в полиэтиленовые мешки. Вес одной пробы составлял 15-18 кг. Далее пробы подвергались таянию при комнатной температуре, фильтрованию через беззольный фильтр типа «синяя лента».

Основным методом, результаты которого были положены в основу исследований являлся инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), реализованный в ядерно-геохимической лаборатории на базе исследовательского ядерного реактора Томского политехнического университета. Методом ИНАА было определено содержание 27 химических элементов в твердой фазе снега. Измерение массовой доли общей ртути в пробах твердой фазы снега проводилась атомно-абсорбционным методом с использованием анализатора ртути РА-915+ с приставкой ПИРО-915- и программного обеспечения RA915P в лаборатории микроэлементного анализа в МИНОЦ «Урановая геология» на базе кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ.

Для выявления аномальных концентраций элементов в твердой фазе снега проводилось сравнение с фоновыми значениями, принятыми как региональным фоном территорию Среднего Васюгана [7].

Уровень загрязнения оценивали суммарным показателем загрязнения ( $Z_c$ ) представляющий собой сумму  $K_c$  (коэффициент концентрации) над фоновым уровнем:

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

где  $n$  – число химических элементов с  $K_c > 1,5$ . Данные показатели использовали согласно методическим рекомендациям [8, 9], с учетом опыта других исследователей [10].

### Результаты и их обсуждение

Сравнение средних значений по содержанию химических элементов в пробах твердой фазы снега с фоновыми позволяет выявить степень обогащения элементами твердой фазы снега из окрестностей исследуемых заводов (рис.1). Твердая фаза снега из окрестностей Омского НПЗ обогащена относительно фона хромом, цинком, мышьяком, бромом, стронцием, барием, сурьмой, редкоземельными элементами, танталом, золотом, ртутью, торием и ураном. Твердая фаза снега из окрестностей Ачинского НПЗ обогащена натрием, кальцием, мышьяком, стронцием, барием, редкоземельными элементами, танталом, ураном. Твердая фаза из окрестностей Павлодарского НПЗ – мышьяком, хромом, барием, натрием, стронцием, ртутью, цинком, редкоземельными элементами и ураном.

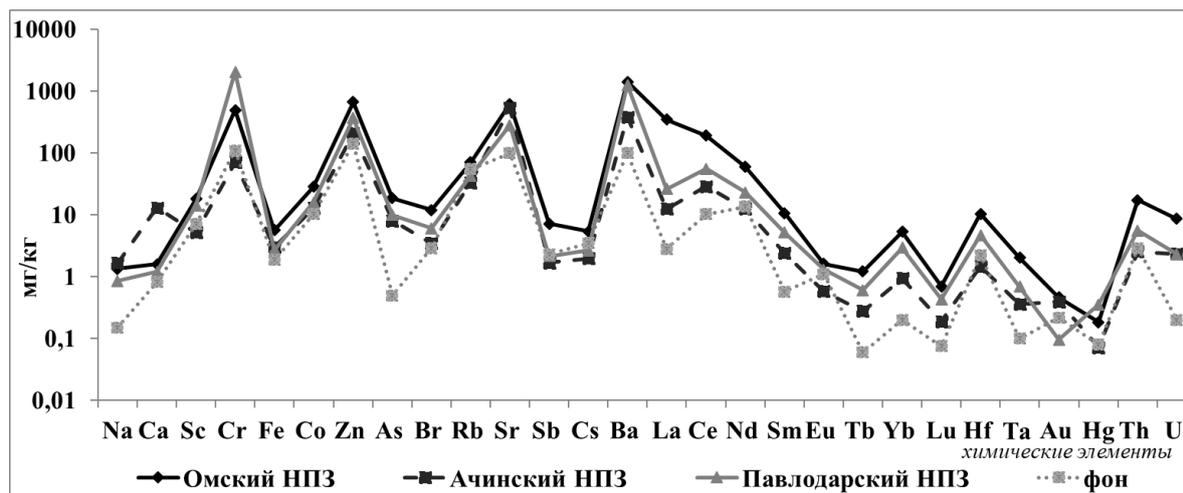


Рис. 1. Среднее содержание химических элементов в пробах твердой фазы снега из окрестностей Омского, Ачинского и Павлодарского НПЗ и на фоновой территории

Выделяются элементы с повышенными концентрациями относительно фона, характерные для всех исследуемых районов НПЗ: As, Ba, La, Tb, Yb, Sm, Na.

Высокий уровень содержания As в пробах твердой фазы снега из окрестностей всех исследуемых заводов, возможно, связан со сжиганием нефтепродуктов на факельном хозяйстве [11]. В то же время, может использоваться мышьяково-содовый способ с целью очистки горячих газов от сероводорода с каталитической регенерацией поглотительного раствора [12]. В других странах (Испании, Италии) в районах функционирования нефтеперерабатывающих комплексов также обнаружены высокие концентрации As, Cr, Zn, La и Sb в выбросах дымовых газов и твердых частицах [13].

Важно отметить, что в окрестностях Омского НПЗ в твердой фазе снега нарушено природное отношение La к Ce (рис.2) относительно такового в земной коре ( $\approx 0,4$ , по Н.А.Григорьеву, 2009) [14] и составляет 1,8 в среднем. Отмечается повышенное содержание La к фону и кларку земной коры (по Н.А. Григорьеву, 2009).

Аномальные пропорции La/Ce наблюдаются в точках по северо-восточному направлению от границ завода, на расстоянии 4 км в северном направлении и на расстоянии 6 км в юго-восточном направлении от границ завода.

В программе Statistica существует набор инструментов, который позволяет проводить факторный анализ совокупностей. Данный вид анализа выявляет количество и силу факторов, которые оказывают влияние на данные (факторы могут быть абсолютно любого рода: природные, климатические, антропогенные и т. д.). Анализ графически и в табличном виде позволяет оценить степень влияния тех или иных факторов на выборки.

Таким образом, используя данный вид анализа, были построены круговые диаграммы факторных нагрузок химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях Омского НПЗ, так как была выявлена аномалия La/Ce.

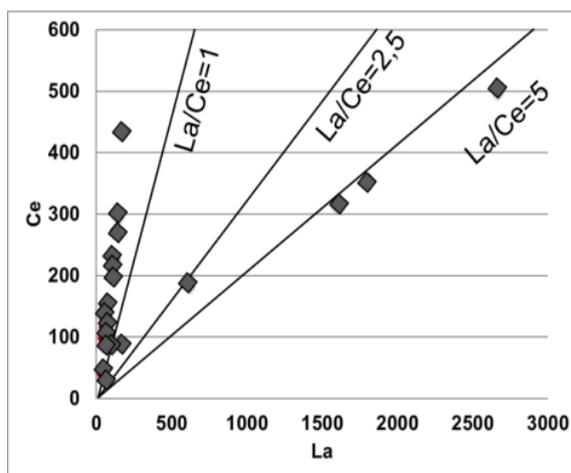
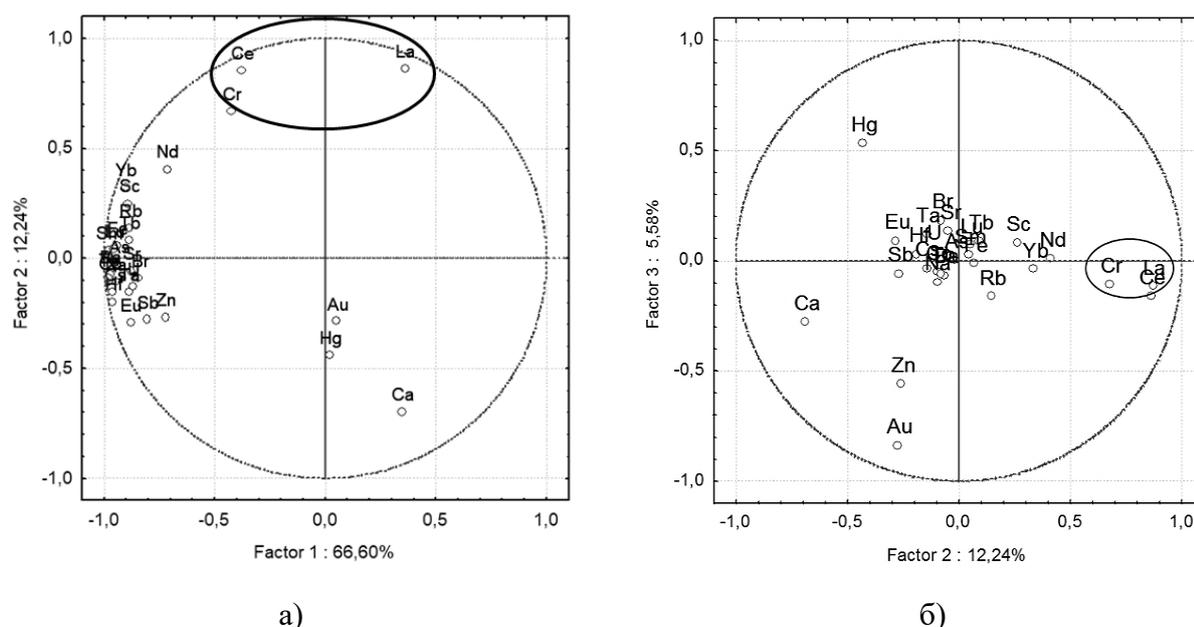


Рис. 2. Диаграмма рассеяния La-Ce (мг/кг) в твердой фазе снежного покрова в окрестностях Омского НПЗ



**Рис.3. Круговые диаграмма факторных нагрузок химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях Омского НПЗ: а) фактор 1 и фактор 2, б) фактор 2 и фактор 3**

В результате факторного анализа выявлено, что 2-ой фактор (12,24%) («фактор каталитического крекинга») влияет на содержание La, Ce и Cr в пробах твердого осадка снега в окрестности Омского НПЗ. Это может свидетельствовать о связи этих элементов, а их поступление в атмосферный воздух вероятнее всего происходит от одного источника. Возможно, в состав катализаторов входит Cr или является сопутствующим элементом, выбрасываемым вместе с La и Ce от установки каталитического крекинга.

На сегодня в процессе переработки нефти каталитический крекинг является ключевым моментом, позволяющим получать высокооктановый компонент товарных бензинов и сырье для нефтехимии [15]. В России на Омском НПЗ осуществляется производство катализаторов крекинга, являющимися единственными отечественными катализаторами. В их состав добавляют редкоземельные элементы (РЗЭ) [16, 17]. Вместе с тем, исследования в США показывают высокие концентрации РЗЭ в составе твердых частиц в окрестностях нефтеперерабатывающих заводов [18, 19]. Выявленные нами высокие концентрации РЗЭ и их аномальные пропорции (La/Ce) относительно кларков земной коры и фона могут свидетельствовать об их поступлении в окружающую среду в процессе производства катализаторов на Омском НПЗ и их использовании на установках каталитического крекинга. Полученные данные подтверждают ранее полученные результаты об аномальных концентрациях La и Ce в твердой фазе снега в зоне влияния Омского НПЗ [20].

Одним из показателей, определяющий общую геохимическую нагрузку является суммарный показатель загрязнения (СПЗ), учитывающий содержание химических элементов в обогащенной ими твердой фазе снега. Так, в окрестности Омского НПЗ СПЗ составляет 321 единицу, что соответствует высокому уровню загрязнения. В окрестностях Ачинского и Павлодарского НПЗ Суммарный показатель загрязнения составляет 81 и 130 единиц соответственно и характеризуется низким уровнем загрязнения.

### Заключение

Выявлены геохимические особенности твердой фазы снега в окрестностях Омского, Ачинского и Павлодарского НПЗ. В окрестностях Омского НПЗ установлены аномалии  $La/Ce=1,8$  в твердой фазе снега, при их природном – 0,4 и их высокие значения относительно фона. Аномальные пропорции вероятно связаны с производством катализаторов на Омском

НПЗ. Суммарный показатель загрязнения твердой фазы снега в окрестности Омского НПЗ характеризует территорию как с высокой степенью загрязнения и опасной экологической ситуацией. Это объясняется сложной антропогенной нагрузкой, сложившейся в районе расположения Омского НПЗ. Тогда как в окрестностях Ачинского и Павлодарского НПЗ формируется низкий уровень загрязнения с неопасной экологической ситуацией по величине суммарного показателя загрязнения.

### Библиографический список

1. Вадецкий Ю. В., Волкова В. А. Нефтегазовая энциклопедия. М.: Московское отделение нефти и газа «Международной Академии информатизации. 2003. 380 с.
2. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеозда. 1985. 185 с.
3. Методические рекомендации по геохимической оценке источников загрязнения окружающей среды. М.: ИМГРЭ. 1982. 66 с.
4. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы.
5. Язиков Е.Г., Таловская А.В., Осипова Н.А., Филимоненко Е.А. Состав пылеаэрозолей и оценка экологического риска в зоне влияния предприятий нефтегазового комплекса // Газовая промышленность. 2013. №. 12 (699). С. 82-85.
6. Язиков Е. Г., Таловская А. В., Жорняк Л. В. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей и почв. Томск: изд-во ТПУ. 2010. 263 с.
7. Шатилов А. Ю. Вещественный состав и геохимическая характеристика пылевых атмосферных выпадений на территории Обского бассейна: автореф. дис. на соискание канд. геол.-мин. наук. Томск. 2002. 23 с.
8. Сает Ю. Е. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.;
9. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. М.: ИМГРЭ, 2006. 7 с.
10. Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Власов Д.В., Терская Е.В. Геохимия снежного покрова в Восточном округе Москвы // Вестник Моск. Ун-та. Сер. 5. География. 2012. С. 14-24
11. Кирюшин П. А., Книжников А. Ю., Кочи К. В., Пузанова Т. А., Уваров С. А. Попутный нефтяной газ в России: «Сжигать нельзя, перерабатывать!» Аналитический доклад об экономических и экологических издержках сжигания попутного нефтяного газа в России. М.: Всемирный фонд дикой природы (WWF). 2013. 88 с.
12. Лагутин В.В. Защита атмосферы на объектах добычи и переработки природного газа, содержащего сероводород // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 3. С. 61-62
13. De la Campa A. M. S. et al. Size distribution and chemical composition of metalliferous stack emissions in the San Roque petroleum refinery complex, southern Spain // Journal of hazardous materials. 2011. Т. 190. No. 1. pp. 713-722.
14. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН. 2009. 382 с
15. Доронин В.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Короткова Н.В., Горденко В.И. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С.82-87
16. Доронин В.П., Сорокина Т.П. Химический дизайн катализаторов крекинга // Российский химический журнал. 2007. №. 4. С. 23;
17. Глазов А.В. и др. Разработка биеолитного катализатора крекинга и результаты его эксплуатации на секции 200 комплекса КТ-1/1 // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. №. 9. С. 8.
18. Способ приготовления микросферического катализатора для крекинга нефтяных фракций: пат. 2300420. Рос. Федерация. № 2005122037/04 заявл.28.06.2005; опубл. 10.06.2007. Бюл. № 16.
19. Bozlaker A. et al. Insights into PM 10 sources in Houston, Texas: Role of petroleum refineries in enriching lanthanoid metals during episodic emission events // Atmospheric Environment. 2013. Т. 69. pp. 109-117.
20. Du L., Turner J. Using PM 2.5 lanthanoid elements and nonparametric wind regression to track petroleum refinery FCC emissions // Science of The Total Environment. 2015. Т. 529. pp. 65-71
21. Литая В.В., Третьякова М.И. Динамика потока редкоземельных элементов из атмосферы на снежный покров на территории предприятий нефтехимической отрасли в г. Омске // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Межд. симп. им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. Томск, 4-8 апреля 2016 г. Т. 2. Томск. 2016. С. 252-253.

УДК 550.4

М.С. Холодова<sup>1</sup>, П.Г. Долгих<sup>2</sup>, А.М. Доржиева<sup>3</sup>, А.Д. Лончакова<sup>4</sup>

## ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ХЛОРА И НАТРИЯ В ВОДНОЙ ФАЗЕ СНЕГОВОГО ПОКРОВА ТЕРРИТОРИИ Г. УСОЛЬЕ-СИБИРСКОЕ\*

### Аннотация.

В работе представлены результаты исследований распределения концентраций  $Cl^-$  и  $Na^+$  в снеговом покрове различных по техногенной нагрузке зонах г. Усолье-Сибирское. Установлено, что основным источником поступления в атмосферу хлора и натрия в рассматриваемом районе является предприятие «Усольехимпром». Несмотря на то, что атмосферный перенос высоких концентраций этих химических элементов носит локальный характер, существует серьезная проблема загрязнения экосистемы р. Ангары и территории города в период снеготаяния.

**Ключевые слова:** зимние атмосферные выпадения, хлор, натрий, техногенное загрязнение, Усолье-Сибирское

### Об авторах:

<sup>1</sup> Младший научный сотрудник, ИГХ СО РАН, г. Иркутск, [akimova@igc.irk.ru](mailto:akimova@igc.irk.ru)

<sup>2</sup> Аспирант, ИГХ СО РАН, г. Иркутск, [dolgih1993@bk.ru](mailto:dolgih1993@bk.ru)

<sup>3</sup> Младший научный сотрудник, ИГХ СО РАН, г. Иркутск, [mahlyanova.anna@mail.ru](mailto:mahlyanova.anna@mail.ru)

<sup>4</sup> Студент, ФБОУ ВПО НИ ТПУ, г. Томск, [lonchakova.an@yandex.ru](mailto:lonchakova.an@yandex.ru)

M.S. Kholodova, P. G. Dolgikh, A.M. Dorzhiyeva, A.D. Lonchakova

## FEATURES OF DISTRIBUTION OF IONS OF CHLORINE AND SODIUM IN THE WATER PHASE OF THE SNOW COVER OF THE TERRITORY OF G. USOLYE-SIBIRSKOE

**Abstract.** *In work results of researches distribution of concentration of  $Cl^-$  and  $Na^+$  in a snow cover zones, various on technogenic loading, Usolye-Sibirskoye are presented. It is established that the main source of receipt in the atmosphere of chlorine and sodium in the considered area is the Usolyekhimprom enterprise. In spite of the fact that atmospheric transfer of high concentrations of these chemical elements has local character, there is a serious problem of pollution of an ecosystem of the Angara River and territory of the city during snowmelt.*

**Keywords:** *winter atmospheric losses, chlorine, sodium, technogenic pollution, Usolye-Sibirskoye*

### Введение

Атмосферные осадки являются одним из показательных природных компонентов, отражающих степень влияния техногенных источников на загрязнение атмосферы, и важной объективной характеристикой эколого-геохимической оценки территории. Их изучение чрезвычайно актуально, т.к. загрязнение воздушного бассейна, связанное с поступлением различных химических элементов от промышленных предприятий, неминуемо отражается на

\* Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания № 0350-2016-0025 и РФФИ Проект – (№ 18-301-11001) – мол. а.

почвенном покрове, поверхностных и подземных водах, биоразнообразии и здоровье населения.

Актуальность изучения химического состава снегового покрова городов Иркутской области предопределили данные Минприроды, приведенные в Государственном докладе «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации» [1], которые показывают значительное ухудшение экологической обстановки в период с 2012-2017 гг. Иркутская область заняла третье место среди регионов Сибири по выбросам в воздух. Одним из самых загрязненных городов является г. Усолье-Сибирское, промышленность которого представлена химическим производством (выпуск лекарственных средств, металлического калия, монокристаллов и т.д.), добычей полезных ископаемых (цех добычи и переработки соли), производством пищевых продуктов, производство машин и оборудования и т.д. К загрязняющим объектам окружающей среды относятся ТЭЦ-11 и городские очистные сооружения. Наиболее мощным техногенным источником является закрытое в настоящее время предприятие химической промышленности «Усольехимпром» (УХП), основной продукцией которого были хлор и каустическая сода (едкий натр), получаемые методом ртутного электролиза. Загрязняющие вещества, накопленные за 26 лет работы предприятия, продолжают оказывать негативное воздействие на абиотические и биотические компоненты окружающей среды на прилегающей к г. Усолье-Сибирское территории [2, 3, 4, 5].

Высокая степень загрязнения атмосферы г. Усолье-Сибирское связана с расположением города, который находится в зоне с неблагоприятным показателем рассеивающей способности атмосферы и характеризуется невысокой совокупностью свойств атмосферных потоков к самоочищению. Последнее связано с геоморфологическими особенностями местности: неширокой почти прямой долиной р. Ангары, окаймленной с юга и юго-запада ступенчатыми окраинными хребтами и господствующим северо-западным и юго-восточным направлением ветра, а также наличием туманов, обусловленных высокой повторяемостью приземных и приподнятых инверсий [6].

Загрязненная среда г. Усолье-Сибирское неблагоприятно сказывается на здоровье жителей города. По данным госдоклада, для города характерно многокомпонентное загрязнение, в результате которого риск системных токсических эффектов при ингаляционном воздействии химических веществ оценивается как «высокий». Изучение химического состава снегового покрова, который является хорошим индикатором атмосферного загрязнения, в г. Усолье-Сибирское преимущественно связывалось с накоплением в нем ртути [2]. В связи с этим, целью настоящей работы стало изучение особенностей распределения концентраций ионов хлора и натрия в снеговом покрове промышленной и селитебной зонах г. Усолье-Сибирское.

### **Материалы и методы исследования**

Отбор снеговых проб осуществлен в г. Усолье-Сибирское и на прилегающих к нему территориях. Всего отобрано 38 проб снегового покрова. Отбор проб произведен с учетом розы ветров и характера рельефа, расположения и особенностей основных источников загрязнения, расположения сети автодорог и жилых массивов. В соответствии с [7], снегогеохимическая съемка проводилась в конце сезона устойчивого снежного покрова (февраль-март) перед началом подтаивания и гранулирования снегового покрова.

В качестве фонового района была выбрана акватория Южного Байкала, удаленная от локального влияния крупных промышленных предприятий. Для получения условно фоновых концентраций отобрано 12 проб снегового покрова со льда оз. Байкал. Станции отбора проб приурочены двум разрезам: п. Листвянка – п. Танхой; п. Маритуй – п. Мурино. Достоверное знание фоновых уровней элементов является принципиальным условием для выявления тех-

ногенного загрязнения и важнейшим условием правильной оценки состояния природной среды.

Все работы по отбору, подготовке и анализу снеговых проб проводились в соответствии с методическими рекомендациями [7, 8] и руководству по контролю загрязнения атмосферы (РД 52.04.186 № 2932-83). Химический анализ компонентов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ) проведен с использованием стандартных методик [9]. Определение pH осуществлено при помощи иономера «Анион – 4151». Аналитические работы выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

Уровни накопления химических элементов ( $Q$ ) в снеговом покрове определялись с учетом количества выпавшего снега на единицу площади за весь период снегостояния. Количество хлора и натрия в водной фазе снегового покрова (в  $\text{г/м}^2$ ) определялось по формуле [10]:

$$Q = (C \times V) \div S, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация химического элемента в снеговой воде,  $\text{г/л}$ ;  $V$  – объем снеговой воды,  $\text{л}$ ;  $S$  – площадь пробоотбора,  $\text{м}^2$ .

Суммарный показатель загрязнения ( $Z_c$ ) рассчитывали по [11]:

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

где  $K_c$  – коэффициент концентрации химического элемента относительно фонового уровня,  $n$  – число учитываемых элементов с  $K_c > 1$ .

### Результаты и обсуждение

Полученные результаты исследований показали, что наименее минерализованными являются снеговые осадки оз. Байкал. Среднее суммарное содержание ионов в снеговой воде составило 7,85  $\text{мг/л}$ . Сумма ионов в промышленной и селитебной зоне г. Усолье-Сибирского значительно выше, составляет в среднем 336,1  $\text{мг/л}$  и 54,3  $\text{мг/л}$ , соответственно. Высокие значения минерализации снеговых вод связаны с большой антропогенной нагрузкой, которой подвергается этот промышленный центр. Наибольшие значения минерализации отмечены в 2008 г. (2269,8  $\text{мг/л}$  возле цеха ртутного электролиза), за год до прекращения работы предприятия УХП.

Значение pH атмосферных осадков (pH~5,6) определяют условия равновесия  $\text{CO}_2$  с влажной атмосферой [12]. Близкие значения определены в снеговой воде оз. Байкал (pH=6,01).

В снеговой воде промышленной зоны г. Усолье-Сибирское значения pH изменяются от 6,1 (слабокислые) до 11,6 (сильнощелочные), причем на большинстве станций значения водородного показателя соответствуют щелочным водам. Несколько меньшие изменения pH (от 5,9 до 8,17) характерны для жилых районов города.

По химическому составу фоновые пробы водной фазы снегового покрова относятся к гидрокарбонатно-сульфатному кальциевому типу. В г. Усолье-Сибирское химический тип снеговой воды в селитебной зоне остается таким же, в промышленной зоне изменяется на гидрокарбонатно-хлоридный натриевый. Работами прошлых лет [13] установлено, что помимо основного загрязнителя – ртути [3], со стоками промышленной зоны УХП в воды р. Ангара поступают значительные количества  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , в большинстве своем превышающие нормы предельно-допустимых концентраций [13]. Высокие концентрации этих компонентов в сточных водах указывают на их участие в производственных процессах.

Максимальные содержания  $\text{Cl}^-$  в снеговой воде, обнаружены в промышленной зоне г. Усолье-Сибирское, причем его наибольшие концентрации, в 50-77 раз превышающие фоновые значения, соответствуют периоду спада интенсивности работы предприятия УХП в 2012 г. (табл. 1).

Таблица 1

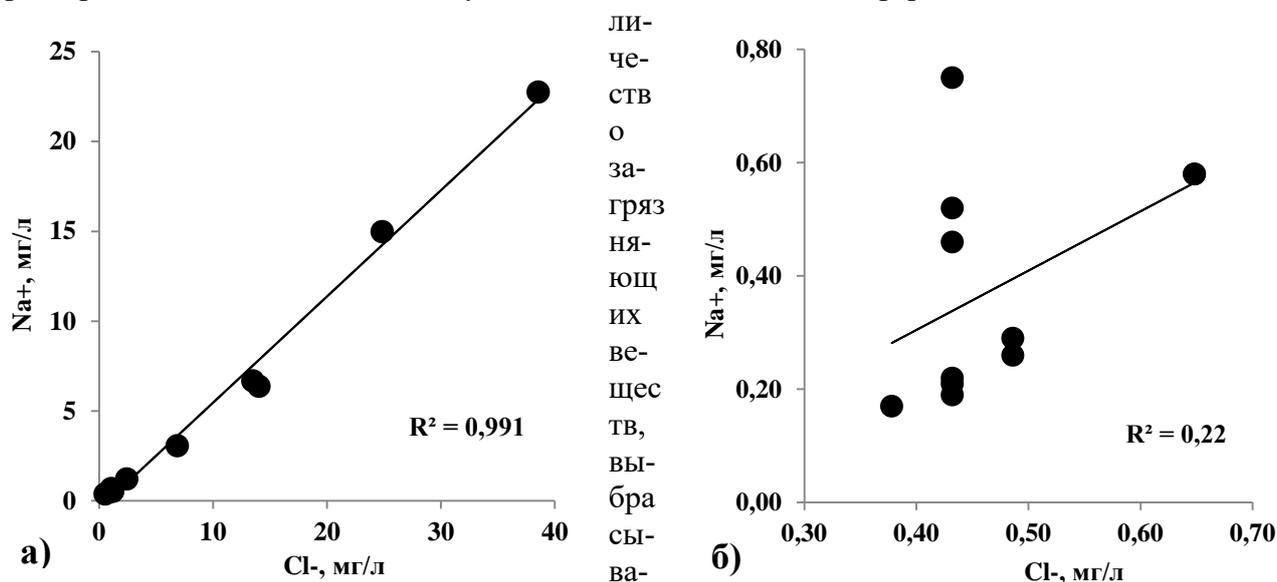
**Концентрации ионов хлора и натрия в снеговой воде г. Усолье-Сибирское (мг/л)**

| Период отбора | Участок отбора | $\text{Cl}^-$ | $\text{Na}^+$ |
|---------------|----------------|---------------|---------------|
|---------------|----------------|---------------|---------------|

|                    |                 |                          |                         |
|--------------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|
| 2008 г.            | Промзона        | $\frac{1,2-35,0^*}{7,9}$ | $\frac{1,1-12,1}{3,6}$  |
|                    | Селитебная зона | $\frac{1,1-2,3}{1,7}$    | $\frac{0,53-1,8}{1,23}$ |
| 2009 г.            | Промзона        | $\frac{1,4-33,2}{14,3}$  | $\frac{1,6-14,7}{7,6}$  |
|                    | Селитебная зона | $\frac{0,4-1,5}{0,8}$    | $\frac{0,1-1,6}{0,7}$   |
| 2012 г.            | Промзона        | $\frac{6,9-38,6}{19,6}$  | $\frac{3,1-22,8}{10,8}$ |
|                    | Селитебная зона | $\frac{0,5-2,4}{1,3}$    | $\frac{0,4-1,2}{0,7}$   |
| Южный Байкал (фон) |                 | 0,5                      | 0,35                    |

\*Примечание: в числителе – пределы концентраций, в знаменателе – среднее

В зоне жилых массивов города концентрации хлорид-иона в снеговой воде значительно снижаются – до близких к фоновым значениям, превышение фона в среднем составляет 2,5 раза. Подобное распределение в снеговом покрове характерно и для ионов натрия. Одним из факторов, влияющих на динамику химического состава атмосферных осадков, является ко-



емых в атмосферу техногенными источниками.

Полученные данные по межгодовой динамике ионов хлора и натрия в снеговой воде г. Усолье-Сибирское показывают, что, несмотря на уменьшение техногенной нагрузки, в атмосферном воздухе города обнаруживаются значительные концентрации элементов техногенного происхождения.

По результатам анализа в снеговой воде г. Усолье-Сибирское содержание  $Cl^-$  и  $Na^+$  находятся в тесной корреляционной зависимости, что указывает на их общий источник поступления (рис. 1 А). В фоновом районе на акватории Южного Байкала достоверных корреляционных связей между концентрациями этих элементов в

Рис. 1. Соотношение концентраций ионов хлора и натрия в снеговой воде  
а) г. Усолье-Сибирское; б) Южный Байкал

снеговой воде не наблюдается (рис. 1 Б). Следовательно, с большой долей вероятности можно говорить о поступлении в снеговой покров г. Усолье-Сибирское ионов хлора и натрия от основного техногенного источника загрязнения окружающей среды – предприятия УХП.

Расчеты поступления  $Cl^-$  и  $Na^+$  на единицу площади снегового покрова в различных по техногенной нагрузке районах г. Усолье-Сибирское показали локальность переноса этих

поллютантов от промышленного предприятия УХП. Так, в зоне промышленной площадки УХП концентрации хлорид-иона в снеговой воде достигали значений превышающих  $2,5 \text{ г/м}^2$ , ионов натрия – более  $1,5 \text{ г/м}^2$  (рис. 2). В жилой зоне города концентрации этих ионов значительно снижается до первых десятых долей грамма, а в пригороде до сотых долей грамма. В то же время, следует отметить, что поступление хлора и натрия в снеговой покров г. Усолье-Сибирское десятки и сотни раз превышает таковое на фоновой территории. В среднем, на квадратном километре промышленной зоны города за зимний период в снеговом покрове(жидкая фаза) аккумулируется 1520 кг хлора и 868 кг натрия, тот же показатель для жилых кварталов города составляет 103 и 52 кг/км<sup>2</sup>, соответственно. Совсем незначительным по сравнению с приведенными выше величинами выглядит накопление хлора и натрия в снеговом покрове Южного Байкала (фон) – 9 и 7,3 кг/км<sup>2</sup>, соответственно.

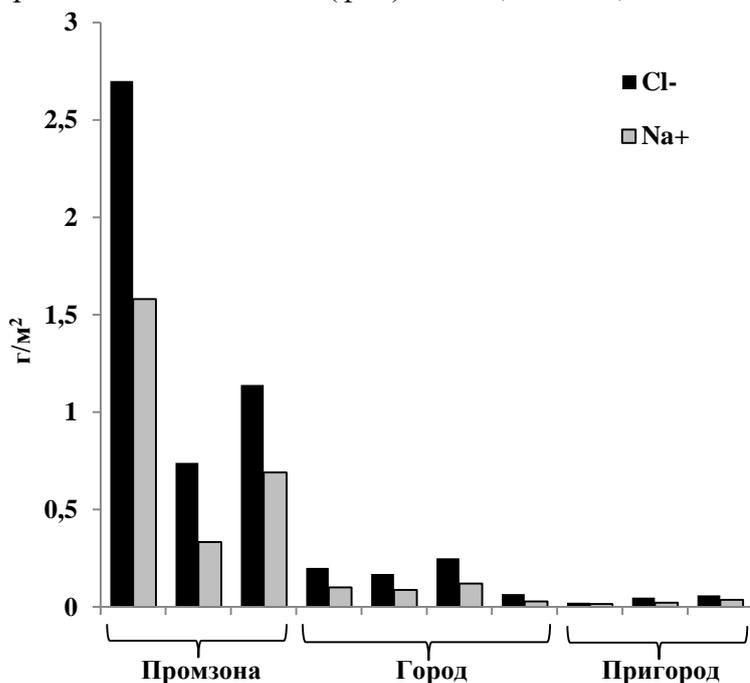


Рис. 2. Накопление ионов хлора и натрия в снеговом покрове различных по техногенной нагрузке районах г. Усолье-Сибирское (2012 г.)

По присутствию в снеговой воде  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  рассчитан суммарный показатель загрязнения, интенсивность которого определяется степенью накопления элемента по сравнению с природным фоном [11]. На территории г. Усолье-Сибирское величина суммарного показателя загрязнения изменяется от 79,9 (селетевная зона) до 131,5 (промзона УХП). Согласно [11], уровень загрязнения снеговых вод даже по этим двум элементам является высоким.

Следует отметить, что город Усолье-Сибирское и промплощадка УХП находятся в непосредственной близости к главной водной артерии региона р. Ангаре, являющейся главным источником питьевого водоснабжения и водоемом рыбохозяйственного назначения. Понижение высот над уровнем моря от промплощадки и центра города в сторону реки составляет 45-50 м. Столь значительный уклон рельефа создает условия беспрепятственного стока талых снеговых вод в р. Ангару. Учитывая, что площадь города Усолье-Сибирское, включая промышленную зону, составляет более  $70 \text{ км}^2$ , можно говорить о десятках тонн хлора и натрия в жидкой фазе снегового покрова. Значительное количество этих элементов с потоками талых вод поступает в р. Ангару, создавая мощный временный источник привноса техногенных загрязнителей в водную экосистему.

## Заключение

Высокие уровни аккумуляции хлора и натрия в снеговом покрове г. Усолье-Сибирское указывают на существующую проблему загрязнения окружающей среды этими элементами. Установлено, что основным источником поступления  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  в атмосферу на данной территории является предприятие УХП. Следует отметить, что ореолы рассеивания этих элементов при техногенной эмиссии от УХП не создают протяженных зон загрязнения и имеют локальный характер. В то же время, количество хлорид-иона и ионов натрия со снеговой водой в окружающую среду города, и особенно в экосистему р. Ангара, имеет существенные величины и при многолетнем поступлении может оказывать негативное влияние на все составляющие окружающей среды, включая человека. Полученные данные могут быть использованы при принятии инженерно-технических решений по минимизации загрязнения объектов окружающей среды в зоне деятельности промышленных предприятий, городских территорий и акватории р. Ангара. Результаты исследования позволят внести уточнения в балансовые построения геохимических циклов миграции этих элементов в экосистеме р. Ангара.

### Библиографический список

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2016 году». – Иркутск: ООО «Мегапринт», 2017 г. – 274 с.
2. Руш Е.А., Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Королева Г.П., Гапон А.Е., Андрулайтис Л.Д. Экологические технологии: очистка поверхностного стока предприятия «Усольехимпром» (проблемы снижения поступления ртути в экосистему Братского водохранилища) // Инженерная экология, 2007. - № 5. – С. 3-15.
3. Коваль П.В., Пастухов М.В., Бутаков Е.В., Азовский М.Г., Удодов Ю.Н. Ртуть в экосистеме Братского водохранилища и экологические последствия ртутного загрязнения // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. биол. – 2008. – Т. 113, Вып. 4. – С. 74-81.
4. Алиева В.И., Бутаков Е.В., Пастухов М.В., Андрулайтис Л.Д. Особенности техногенного загрязнения и формы переноса ртути в Братском водохранилище // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2011. – № 5. – С. 431-438.
5. Gordeeva O.N., Belogolova I. G.A., Pastukhov M. V. Mercury speciation and mobility in soils of industrial areas in the Baikal region, Southern Siberia, Russia // Environmental Earth Sciences, 2017. – V. 76, I. 16: 558.
6. Экогеохимия городов Восточной Сибири / И. С. Ломоносов [и др.] – Якутск : Ин-т мерзлотоведения СО РАН, 1993. – 108 с.
7. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. М.: ИМГРЭ, 1990. 8 с.
8. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 112 с.
9. Руководство по химическому анализу, 1977, 2009
10. Коваль. П.В., Руш Е.А., Удодов Ю.Н., Королева Г.П., Андрулайтис Л.Д., Зарипов Р.Х. Геоэкология: воздействие сосредоточенного источника ртутного загрязнения на компоненты природной среды // Инженерная экология, 2004. – № 6. – С. 18-45.
11. Сает Ю.Е., Ревич Е.П., Янин Б.А. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
12. Алекин О. А. Основы гидрохимии / О. А. Алекин. – Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1970. – 444 с.
13. Алиева В.И., Пастухов М.В. Гидрохимическая характеристика реки Ангары в районе влияния Усольского промышленного узла // География и природные ресурсы, 2012. - № 1. – С. 68-73.



УДК 543.427.4

*В.М. Чубаров<sup>1</sup>, А.А. Амосова<sup>2</sup>*

## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ КОБАЛЬТОНОСНЫХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

**Аннотация.** Проведен количественный рентгенофлуоресцентный анализ валового элементного состава и оценка формы вхождения марганца в образцах кобальтоносных железомарганцевых образований гайотов Магеллановых гор с использованием двух способов пробоподготовки.

**Ключевые слова:** кобальтоносные железомарганцевые образования, рентгенофлуоресцентный анализ, валентное состояние марганца.

**Об авторах:**

<sup>1</sup>к.х.н., с.н.с., ФГБУН Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, [master-17@rambler.ru](mailto:master-17@rambler.ru)

<sup>2</sup>м.н.с., ФГБУН Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, [alena\\_amosova@mail.ru](mailto:alena_amosova@mail.ru)

V.M. Chubarov, A.A. Amosova

## X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF CO-BEARING FERROMANGANESE FORMATIONS

**Abstract.** Quantitative X-ray fluorescence determination of gross elemental composition and manganese valence state was performed with two sample preparation technique for Co-bearing ferromanganese formations from Magellan seamounts.

**Keywords:** Co-bearing ferromanganese formations, X-ray fluorescence analysis, manganese valence state.

### Введение

Кобальтоносные железомарганцевые образования мирового океана могут быть в недалеком будущем важными объектами добычи Co, Mn, Ni, Cu и многих редких элементов (РЗЭ, Pt, Zr, Nb, Te, Bi, Mo, W). Формирование кобальтоносных железомарганцевых образований – глобальное природное явление, происходящее на дне океанов. В отличие от образований, встречающихся на абиссальных равнинах океанов, образования Магеллановых гор в Тихом океане характеризуются рядом преимуществ в локализации и практической значимости, к которым относятся компактность оруденения на гайотах, высокие средние содержания Co, небольшие глубины (1500-3000 м) и расположение в относительной близости от российских морских портов. Несмотря на многочисленные исследования, проблемы генезиса кобальтоносных железомарганцевых образований далеки от решения. В частности, плохо изучены связи между концентрациями рудных элементов и валентным состоянием макрокомпонентов кобальтоносных железомарганцевых образований, неясны причины различий состава конкреций, встречающихся на гайотах среди полей развития кобальтомарганцевых корок, и железомарганцевых конкреций на абиссальных равнинах. Для расшифровки процессов образования кобальтоносных железомарганцевых образований необходимо изучение их строения и состава на макро-, микро- и ультрамикроскопическом уровнях. Комплексное изучение состава и свойств кобальтоносных железомарганцевых образований также является важнейшим условием, определяющим возможность дальнейшего промышленного освоения этой ценной руды.

### 1. Методы анализа железомарганцевых образований.

Классические методики химического анализа, традиционно используемые при анализе руд, являются трудоемкими, поскольку включают в себя длительный этап разложения проб. Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) обладает рядом преимуществ по сравнению с классическими методами химического анализа как в экспрессности, так и в исполнении, поскольку не требует специальных реактивов и сложных процедур пробоподготовки. Он

позволяет количественно определять содержания как основных породообразующих, так и микроэлементов. Имеющиеся публикации по анализу железомарганцевых образований методом волноводдисперсионного РФА зачастую посвящены определению ограниченного числа элементов [1-3], приводят только оценки точности анализа для ограниченного набора стандартных образцов [4, 5], либо вовсе не содержат достоверных оценок точности. Часть работ также посвящена энергодисперсионному варианту РФА с возбуждением радиоактивными источниками, который не всегда может быть реализован при рутинном анализе [6]. Специфический фазовый и элементный состав кобальтоносных железомарганцевых образований, ограниченное число стандартных образцов, а также значительные вариации определяемых компонентов обуславливают необходимость детального исследования способов пробоподготовки и усовершенствования методик РФА, используемых при рутинном анализе горных пород и руд.

Важнейшей характеристикой при анализе рудного сырья являются сведения о валентном состоянии и форме нахождения рудных элементов. При анализе ЖМК для характеристики степени окисления Mn чаще применяется классический метод йодометрического титрования [7-9]. Как классические химические, так и более современные физико-химические методы (спектрофотометрия, полярография, потенциометрия, кулонометрия) остаются трудоемкими и существенно проигрывают в производительности физическим методам, которые получили применение при анализе валентного состояния элементов в минералах. Одним из наиболее распространенных и нашедших применение при анализе железомарганцевых образований рентгеновских методов исследования валентного состояния элементов в поверхностях твердых тел является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [7, 8], а также методы, основанные на изучении структуры области края и за краем рентгеновского поглощения [10, 11]. Ряд методик был также предложен в рамках метода электронно-зондового микроанализа [12]. В рамках метода РФА также проводились исследования зависимостей параметров рентгеновского эмиссионного спектра от валентного состояния и формы вхождения марганца [13-15], что позволило использовать этот метод для одновременного определения содержания и формы вхождения марганца в рудных объектах [16, 17].

Таким образом, перспективным инструментом комплексного изучения процессов рудогенеза кобальтоносных железомарганцевых образований может стать разработка комплекса методик РФА, позволяющих с высокой производительностью оценивать не только валовый химический состав, но и формы вхождения отдельных элементов, а также их валентное состояние.

## 2. Объект исследования, способы пробоподготовки и аппаратура

Образцы кобальтоносных железомарганцевых образований были отобраны для изучения И.С. Перетяжко на гайотах Говорова и Коцебу (Магеллановы горы) в рейсе 06-16 научно-исследовательского судна "Геленджик" по договору о научно-техническом сотрудничестве между АО "Южморгеология" и Институтом геохимии СО РАН. Для анализа был выбран набор из 31 образца. Поскольку образцы обладают высокой гигроскопичностью, анализируемый материал был просушен в сушильном шкафу при температуре 120 °С для удаления влаги до постоянной массы и получения воздушно сухих образцов. Содержание гигроскопической влаги в исследуемых образцах достигало 15 %.

При анализе методом РФА было использовано два способа подготовки проб. Для способа с гомогенизацией сплавлением навеска высушенного порошка была прокалена при температуре 950 °С в муфельной печи в течении 4 часов. При этом были определены величины потерь при прокаливании, включающие в себя помимо связанной воды, органической и карбонатной составляющей, неопределяемых методом РФА, также ряд летучих компонентов (сера, фтор, хлор). Величины потерь при прокаливании в исследуемых образцах варьировали

от 11 до 16 %. Далее навеску 0.25 г смешивали со смесью 2.15 г метабората лития и 5.35 г тетрабората лития и сплавляли в электропечи TheOX (Claisse, Canada) в течении 20 минут с добавлением 7 капель 4% р-ра бромида лития при температуре 1050 °С. Данный способ широко используется в лаборатории спектральных методов анализа ИГХ СО РАН при рутинном анализе горных пород [18, 19], однако поскольку анализируемые образцы содержат высокие содержания железа и марганца, превышающие таковые в горных породах, при подготовке образцов используемая степень разбавления флюсом была увеличена и составила 1:30. Несмотря на то, что из-за отсутствия эффекта микроабсорбционной неоднородности способ с гомогенизацией сплавлением обеспечивает лучшую точность анализа по сравнению с анализом негомогенизированной порошковой пробы, он имеет ряд существенных недостатков. Как было указано, теряется ряд летучих элементов, данные о содержании которых также важны при исследованиях кобальтоносных железомарганцевых образований. Ряд минералов, содержащих хлориды щелочных металлов, могут разлагаться с потерей натрия и калия, что вносит погрешность в результат анализа. Кроме того, такой способ не позволяет оценивать валентное состояние и форму вхождения элементов, поскольку они окисляются при плавлении. Также, при анализе микроэлементов разбавление флюсом значительно снижает чувствительность анализа при определении микроэлементов. По этой причине был также использован способ анализа негомогенизированной пробы. Анализируемый материал массой 300 мг прессовали в таблетки с помощью полуавтоматического гидравлического пресса с усилием 100 кН в течение 5 с на подложке из борной кислоты. Поскольку образцы обладают высокой гигроскопичностью, их необходимо хранить в эксикаторе.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН. Измерения спектров были проведены на волноводисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия), оснащенного рентгеновской трубкой с родиевым анодом. Излучение регистрировалось проточно-пропорциональным (FC) и сцинтилляционным (SD) детекторами. Для коррекции матричных эффектов использован алгоритм способа теоретических альфа-коэффициентов программного обеспечения SpectraPlus.

### 3. Анализ элементного состава кобальтоносных железомарганцевых образований

Для построения градуировочных уравнений были использованы стандартные образцы железомарганцевых конкреций, рудных и кобальтомарганцевых корок производства Института прикладной физики Иркутского государственного университета (СДО-4, СДО-5, СДО-6, СДО-7), ФГУП «Всероссийский институт минерального сырья» (ЖМК-1, ЖМК-2, КМК-1, КМК-2), а также марганцевых и железомарганцевых руд производства ТОО «Центргеоаналит», Республика Казахстан (ОСО 185-89, ОСО 275-95, --Z.03.01.0028-2002/5407-90, KZ.03.01.00027-2002/5406-90, KZ.03.01.00025-2002/540490), ОАО «Западно-сибирский испытательный центр», г. Новокузнецк (СО-21), Института стандартных образцов НИИ черной металлургии (44-а), Центральной геологической лаборатории Монголии (MnH), а также образец ЖМК FeMn-1, проанализированный в рамках международной программы GeoPT [20]. Были получены градуировочные уравнения для определения основных породообразующих элементов (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe), важных рудных элементов (Co, Ni, Cu, Zn), а также ряда микроэлементов (V, Ba, Sr, Zr, Mo), содержание которых аттестовано в градуировочных образцах, а в исследуемых образцах превышает 0.01 %, что позволяет провести их количественное определение. При анализе прессованных образцов было также оценено содержание хлора.

Для всех определяемых элементов в качестве аналитической использовалась K $\alpha$ -линия, за исключением Ba, для которого использовали L $\alpha$ -линию. Для определения Sr и Zr способом стандарта-фона использовали отношения интенсивностей аналитических линий к интенсивности некогерентно рассеянного излучения анода рентгеновской трубки. В таблице 1

приведены условия измерения аналитических линий, величины стандартных отклонений, полученных для градуировочных уравнений с использованием двух различных способов пробоподготовки ( $CO^{сплав}$  для методики сплавление и  $CO^{пресс}$  для методики прессования), а также диапазоны содержаний определяемых элементов в анализируемой выборке кобальтоносных железомарганцевых образований по данным РФА с пробоподготовкой сплавлением (содержания  $Cl$  приведены по данным РФА с пробоподготовкой прессованием). Содержания основных порообразующих элементов представлены в виде оксидов, как это принято при анализе горных пород.

Таблица 1

Условия измерения аналитических линий и параметры градуировочных уравнений при РФА образцов кобальтоносных железомарганцевых образований

| Компонент | Напряжение, кВ, / ток, мА | Кристалл / коллиматор | Детектор | $CO^{сплав}$ , мас. % | $CO^{пресс}$ , мас. % | Диапазон содержаний, мас. % |
|-----------|---------------------------|-----------------------|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| $Na_2O$   | 30 / 70                   | OVO-55 / 0.46°        | FC       | 0.16                  | 0.06                  | 1.47-2.97                   |
| $MgO$     | 30 / 70                   | OVO-55 / 0.46°        | FC       | 0.09                  | 0.10                  | 1.23-2.08                   |
| $Al_2O_3$ | 30 / 70                   | PET / 0.46°           | FC       | 0.04                  | 0.23                  | 0.81-5.15                   |
| $SiO_2$   | 30 / 70                   | PET / 0.46°           | FC       | 0.64                  | 0.67                  | 2.76-20.49                  |
| $P_2O_5$  | 30 / 70                   | PET / 0.46°           | FC       | 0.016                 | 0.024                 | 0.82-10.02                  |
| $K_2O$    | 30 / 70                   | LiF 200 / 0.46°       | FC       | 0.12                  | 0.05                  | 0.27-1.23                   |
| $CaO$     | 30 / 70                   | LiF 200 / 0.46°       | FC       | 0.03                  | 0.50                  | 3.51-20.26                  |
| $TiO_2$   | 50 / 40                   | LiF 200 / 0.23°       | FC       | 0.04                  | 0.02                  | 1.02-2.39                   |
| $MnO$     | 40 / 25                   | LiF 200 / 0.23°       | SD       | 0.35                  | 0.75                  | 21.29-35.47                 |
| $Fe_2O_3$ | 50 / 25                   | LiF 200 / 0.23°       | FC       | 0.28                  | 0.36                  | 11.71-29.53                 |
| Co        | 50 / 40                   | LiF 200 / 0.23°       | SD       | 0.007                 | 0.010                 | 0.24-0.84                   |
| Ni        | 50 / 40                   | LiF 200 / 0.23°       | SD       | 0.009                 | 0.009                 | 0.29-0.84                   |
| Cu        | 50 / 40                   | LiF 200 / 0.23°       | SD       | 0.019                 | 0.015                 | 0.089-0.246                 |
| Zn        | 50 / 40                   | LiF 200 / 0.23°       | SD       | 0.005                 | 0.005                 | 0.047-0.121                 |
| V         | 50 / 40                   | LiF 200 / 0.23°       | FC       | 0.003                 | 0.005                 | 0.046-0.071                 |
| Sr        | 50 / 40                   | LiF 200 / 0.23°       | SD       | 0.004                 | 0.006                 | 0.12-0.19                   |
| Zr        | 50 / 40                   | LiF 200 / 0.23°       | SD       | 0.003                 | 0.004                 | 0.037-0.069                 |
| Ba        | 50 / 40                   | LiF 200 / 0.23°       | FC       | 0.020                 | 0.024                 | 0.11-0.31                   |
| Mo        | 50 / 40                   | LiF 200 / 0.23°       | SD       | 0.001                 | 0.001                 | 0.031-0.069                 |
| Cl        | 30 / 70                   | PET / 0.46°           | FC       |                       | 0.03                  | 0.52-1.14                   |

Сопоставление полученных данных с допустимыми средними квадратическими отклонениями результатов анализа, показало, что анализ кобальтоносных железомарганцевых образований методом РФА обеспечивает III категории точности количественного анализа [21]. При этом для определения главных рудных элементов (Fe, Mn, Co, Ni) способ сплавления обеспечивает лучшую точность, а для определения летучих элементов (Na, K и Cl) предпочтительно использовать способ пробоподготовки прессованием.

#### 4. Определение содержания отношения содержания $MnO_2$ к общему содержанию марганца

Основой способа рентгенофлуоресцентного определения валентного состояния марганца в образцах кобальтоносных железомарганцевых образований является зависимость относительных интенсивностей линии  $MnK\beta_5$  и сателлита  $MnK\beta'$  от формы вхождения марганца [18]. Для построения градуировочной зависимости использовали набор оксидов марганца ( $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ), а также стандартные образцы СДО-4, СДО-5, СДО-6, СДО-7, ОСО 185-89, ОСО 275-95, KZ.03.01.0028-2002/5407-90, KZ.03.01.00027-2002/5406-90, KZ.03.01.00025-2002/540490, 44-а и СО-21, в которых кроме содержания общего марганца было аттестовано содержание  $MnO_2$ , что позволило рассчитать величину отношения содержаний  $MnO_2$  и общего марганца ( $R^C$ ). В качестве контрольных образцов использовали стан-

дартные образцы ЖМК-1, ЖМК-2, КМК-1, КМК-2 и MnH, в которых содержания MnO<sub>2</sub> не были аттестованы, поэтому их определили методом обратного титрования. Зависимость величины R<sup>C</sup> от выбранных аналитических параметров была аппроксимирована полиномиальным уравнением, в которое для учета спектрального наложения линии FeKα<sub>1,2</sub> на область линии MnKβ<sub>1,3</sub> был включен член, пропорциональный содержанию общего железа. Полученное уравнение характеризовалось коэффициентом корреляции 0.97 и остаточным стандартным отклонением 0.07. В таблице 2 приведены результаты определения значений R<sup>C</sup> по данным титриметрического (R<sup>C,титр</sup>) и рентгенофлуоресцентного (R<sup>C,РФА</sup>) анализа в 5 контрольных образцах.

Таблица 2

**Результаты определения среднего валентного состояния марганца в стандартных образцах железомарганцевых конкреций, кобальтомарганцевых корок и марганцевой руды**

| Образец | R <sup>C,титр</sup> | R <sup>C,РФА</sup> |
|---------|---------------------|--------------------|
| ЖМК-1   | 1.55                | 1.52               |
| ЖМК-2   | 1.56                | 1.47               |
| КМК-1   | 1.40                | 1.40               |
| КМК-2   | 1.41                | 1.42               |
| MnH     | 0.40                | 0.48               |

Как видно из таблицы, данные хорошо согласуются, что позволяет использовать разработанную методику для анализа содержания MnO<sub>2</sub> в анализируемом массиве образцов. По данным РФА величина N в выборке проанализированных образцов кобальтоносных железомарганцевых образований варьирует в диапазоне от 0.88 до 1.14.

## 5. Заключение

Предложенные методики рентгенофлуоресцентного анализа позволяют оценить элементный состав и содержания MnO<sub>2</sub> в образцах кобальтоносных железомарганцевых образований Магеллановых гор. Полученные аналитические данные предоставляют основу для дальнейшего изучения взаимосвязи между концентрированием рудных и примесных элементов в кобальтоносных железомарганцевых образованиях с окислительно-восстановительными условиями их образования и сравнительного анализа состава конкреций в зависимости от разных моделей их образования на гайотах и абиссальных равнинах Тихого океана.

## Библиографический список

1. Janssens R. High-precision energy-dispersive x-ray fluorescence analysis of manganese in ferromanganese / R. Janssens // *Analytica Chimica Acta*. – 1975. – V. 75. – P. 37-46.
2. Пшеничный Г.А. Состояние и перспективы развития методов рентгенофлуоресцентного анализа вещества в лабораторных и полевых условиях их применения / Г.А. Пшеничный, Е.Ю. Каминский, Е.П. Леман, Б.Д. Калинин, В.В. Бакчеван // *Российский геофизический журнал*. – 2002. – Т. 29-30. – С. 34–51.
3. Калинин Б.Д. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих компонентов железомарганцевых конкреций / Б.Д. Калинин, А.А. Смыслов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2006. – Т.72. – № 6. – С. 17–20.
4. Calvert S.E. An X-ray fluorescence spectrometric method for the determination of major and minor elements in ferromanganese nodules / S.E. Calvert, B.L. Cousens, M.Y.S. Soon // *Chemical Geology*. – 1985. – V. 51. – P. 9–18.
5. Cai S. Comprehensive Major, Minor and Trace Element Analysis of a Submarine Polymetallic Nodule by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry / S. Cai, Y. Guo, J. Li // *X-ray spectrometry*. – 1992. – V. 21. – P. 17–20.
6. Puri S. Elemental analysis of polymetallic nodules from the central Indian basin: a study using EDXRF / S. Puri, J.S. Shahi, B. Chand, M.L. Garg, N. Singh, P.N. Trehan, N. Nath // *X-ray Spectrometry*. – 1998. – V. 27. – P. 105–110.
7. Dillard J.G. The oxidation states of cobalt and selected metals in pacific ferromanganese nodules / J.G. Dillard, D.L. Crowher // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1982. – V. 46. – P. 755–759.

8. Dillard J.G. X-ray photoelectron spectroscopic study of ferromanganese nodules: chemical speciation for selected transition metals / J.G. Dillard, D.L. Crowher // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1984. – V. 48. – P. 1565–1569.
9. Pattan J.N. The oxidation state of manganese in ferromanganese nodules and deep-sea sediments from the Central Indian Ocean / J.N. Pattan, A.V. Mudholkar // *Chemical Geology*. – 1990. – V. 85. – P. 171–181.
10. Kalthorn S. The oxidation state of manganese in surface sediments of the deep sea / S. Kalthorn, S. Emerson // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1984. – V. 48. – P. 897–902.
11. Murray J.W. The oxidation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules / J.W. Murray, L.S. Balistrieri, B. Paul // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1984. – V. 48. – P. 1237–1247.
12. Albee A.A. Semiquantitative electron microprobe determination of  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  and  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  in oxides and silicates and its application to petrologic problems / A.A. Albee, A. Chodos // *American Mineralogist* – 1970. – V. 55. – P. 491–501.
13. Tamaki Y. Chemical effect on intensity ratios of K-series x-rays in vanadium, chromium and manganese compounds / Y. Tamaki // *X-ray spectrometry*. – 1995. – V. 24. – P. 235–240.
14. Sakurai K. Chemical characterization using relative intensity of manganese  $K\beta'$  and  $K\beta_5$  X-ray fluorescence / K. Sakurai, H. Eba // *Nuclear Instrument and Methods in Physical Research B*. – 2003. – V. 199. – P. 391–395.
15. Limandri S. High resolution study of  $K\beta'$  and  $K\beta_{1,3}$  X-ray emission lines from Mn-compounds / S. Limandri, S. Ceppi, G. Tirao, G. Stutz, C.G. Sánchez, J.A. Riveros // *Chemical Physics*. – 2010. – V. 367. – P. 93–98.
16. Чубаров В.М. Определение содержания и валентного состояния железа и марганца в железомарганцевых конкрециях по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра // В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн, Л.З. Гранина // *Аналитика и контроль*. – 2010. – Т. 14. – № 2. – С. 65–72.
17. Chubarov V.M. X-ray fluorescence determination of the manganese valence state and speciation in manganese ores / V.M. Chubarov, D.S. Suvorova, A.V. Mukhetdinova, A.L. Finkelshtein // *X-Ray Spectrometry*. – 2015. – V. 44. – № 6. – P. 436–441.
18. Амосова А.А. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг / А.А. Амосова, С.В. Пантеева, В.В. Татаринев, В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн А.Л. // *Аналитика и контроль*. – 2015. – Т. 19. – № 2. – С. 130–138.
19. Amosova A.A. / Determination of major elements by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry in igneous rocks from the same fused sample (110 mg) / A.A. Amosova, S.V. Panteeva, V.M. Chubarov, A.L. Finkelshtein // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2016. – V. 122. – P. 62–68.
20. Thompson M. The GeoPT proficiency testing scheme for laboratories routinely analysing silicate rocks: A review of the operating protocol and proposals for its modification / M. Thompson, P.C. Webb, P.J. Potts // *Geostandards and Geoanalytical Research*. – 2015. – V. 39. – P. 433–442.
21. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – М., 2005. – 24 с.



УДК 543.4

А.С. Шавкин<sup>1</sup>, С.Б. Заякина<sup>2</sup>

## ПРИМЕНЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА ПРИ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ФОРМ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОБАХ

**Аннотация.** В статье приведены результаты определения минеральных форм вхождения благородных металлов в стандартном образце с помощью корреляционного метода атомно-эмиссионного сцинтилляционного спектрального анализа. Приведены распределения частиц БМ и их минеральных форм. Для анализа использовался стандартный образец СОП 1-90.

**Ключевые слова:** корреляционный анализ, атомно-эмиссионный сцинтилляционный анализ, минеральные формы, благородные металлы.

**Об авторах:**

<sup>^1</sup> Аспирант, инженер, ИГМ СО РАН, Новосибирск, shavekin@img.nsc.ru.

<sup>^2</sup> Д.т.н, внс, ИГМ СО РАН, Новосибирск, zayak@igm.nsc.ru

*A.S. Shavekin, S.B. Zayakina*

**APPLICATION OF CORRELATION ANALYSIS IN SCINTILLATION SPECTRAL DETERMINATION OF MINERAL FORMS OF NOBLE METALS IN GEOCHEMICAL PROBES**

**Abstract.** *The results of the determination of the mineral forms of the occurrence of noble metals in a standard sample by using the correlation method of atomic-emission scintillation spectral analysis are given in the article. The distributions of NM particles and their mineral forms are presented. Standard sample SOP 1-90 was used for the analysis.*

**Keywords.** *Correlation analysis, atomic emission scintillation analysis, mineral forms, noble metals.*

**Введение**

Сцинтилляционный метод эмиссионного спектрального анализа содержит ценную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектров[1-3]. По количеству вспышек (под вспышкой подразумевается появление и изменение интенсивности линии аналита по времени) можно судить о количестве частиц аналита в пробе, продолжительность вспышки характеризует размер частицы, а интенсивность – концентрацию искомого элемента в ней.

Для детального изучения закономерностей распределения БМ в геохимических пробах применен корреляционный метод по программе, разработанной в ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Метод основан на корреляции сигналов, поступающих одновременно от различных элементов во время экспозиции.

**1. Стандартный образец**

Для работы использовался стандартный образец состава руды рассыпного месторождения платиновых металлов СОП, разработанный в НИИ Прикладной физики при Иркутском государственном университете.

Содержание благородных металлов (БМ) приведено в таблице 1.

Таблица 1

| Содержание БМ в СОП 1-90 (ppm) |      |    |     |     |     |     |     |
|--------------------------------|------|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Элемент                        | Au   | Pt | Rh  | Ir  | Pd  | Ru  | Os  |
| Содержание                     | 1,94 | 91 | 1,9 | 7,3 | 0,9 | 1,8 | 3,6 |

**2. Применяемое оборудование**

Адаптацию программы проводили на автоматизированной установке «Гранд-Поток», изготовленной ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск). Атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Поток» предназначен для проведения экспресс определения состава порошковых проб природного и промышленного происхождения, состоит из генератора тока Fireball 40A v3, мощностью 4Квт и спектрометра Грант с анализатором МАЭС, высокого временного разрешения 4 мс. Встроенная компьютерная программа позволяет выбирать режим работы генератора, транспортера подачи проб и модуля дополнительного взмучивания проб. Установка позволяет проводить эмиссионный спектральный анализ твердо-

фазных дисперсных проб как в обычном интегральном режиме, так и сцинтилляционным способом, что обеспечивается специальным дополнением в программе «Атом».

Возбуждение спектра образца в установке «Гранд-Поток» происходит методом просыпки-вдувания в установке «Поток». Образец, находящийся в порошкообразном состоянии, подается в электрическую дугу, возникающую между графитовыми электродами.

Масса навески составляла 50 мг, время полной экспозиции 15с, время базовой экспозиции в сцинтилляционном режиме 4 мс.

Кинетический спектральный способ (КСС) [4] является дальнейшим развитием сцинтилляционного метода на основе применения современной системы регистрации спектров с высоким временным разрешением, что дает принципиально новые возможности для исследования вещества[5-8].

Метод позволяет проследить кинетику поступления микропримесей пробы в плазму и установить корреляцию отдельных групп сигналов с минеральным составом пробы. Применяемая нами методика расчета позволяет выявить минеральную форму частиц благородных металлов по установленным зависимостям.

ПО «Атом» обеспечивает управление всеми приборами комплекса атомно-эмиссионного спектрального анализа; отображение спектров в любом масштабе (обзор всего спектра, участка спектра, отдельной линии), совмещение изображений нескольких спектров для визуального сравнения, отображение градуировочных графиков и таблиц результатов.

### 3. Результаты исследования

На рис. 1 показаны схема корреляционного анализа спектров благородных металлов и выявление элементных ассоциаций, приписанных отдельным частицам пробы. Программа регистрирует совпадения интенсивностей линий различных элементов в одном спектре, приписывая их соответствующим элементным ассоциациям, и количество этих совпадений за время полного выгорания пробы. В таблице 2 представлены элементные ассоциации и количество частиц, содержащих БМ, в образце СОП 1-90.

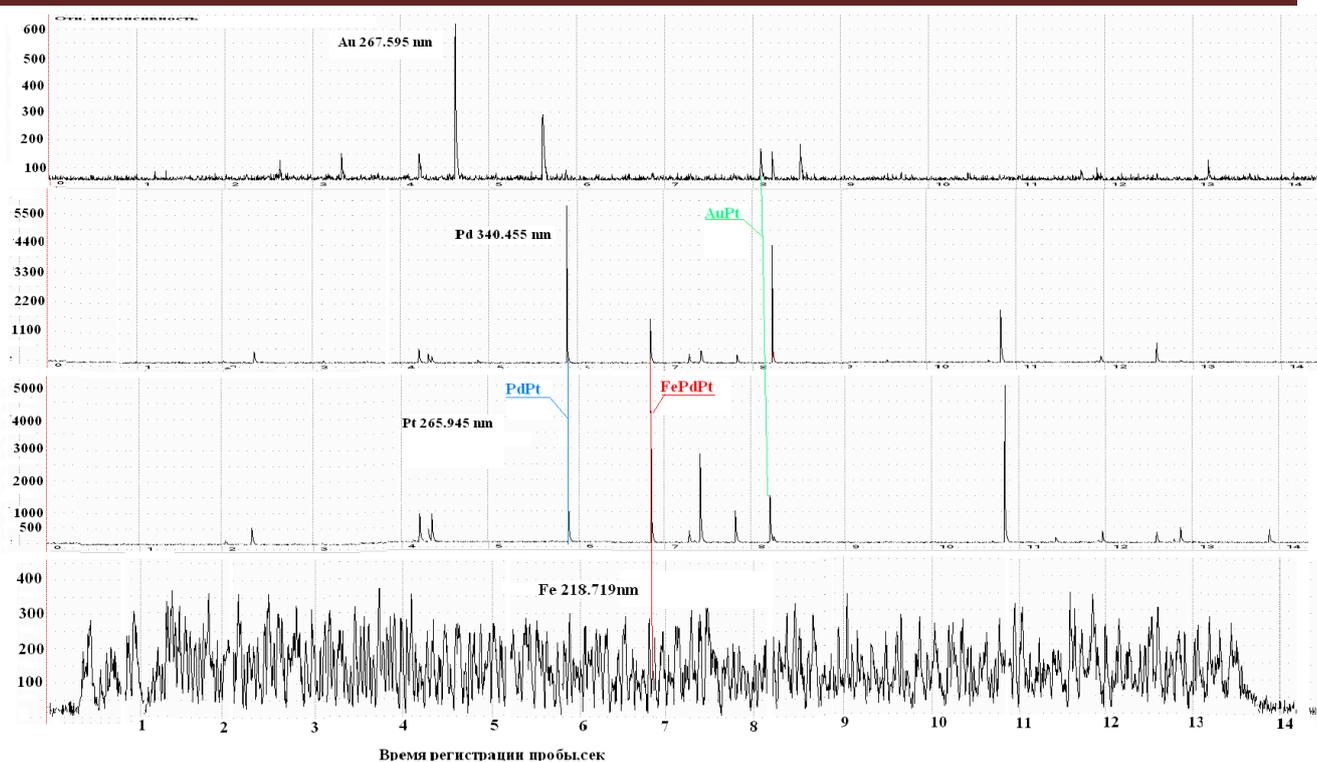


Рис. 1. Иллюстрация выявлений элементных ассоциаций

Таблица 2

Элементные ассоциации и количество частиц, содержащих БМ

|     |          |     |     |                |    |
|-----|----------|-----|-----|----------------|----|
| 1.  | Au       | 12  | 27. | FePdPt         | 4  |
| 2.  | Pt       | 95  | 29. | FePd           | 77 |
| 3.  | Pd       | 55  | 30. | IrPt           | 2  |
| 4.  | Ir       | 26  | 31. | PdRh           | 1  |
| 5.  | Rh       | 11  | 32. | FePdPtRh       | 1  |
| 6.  | Ru       | 15  | 33. | FePtOsRh       | 1  |
| 7.  | Os       | 44  | 34. | OsPdRh         | 1  |
| 8.  | Fe       | 674 | 35. | PtRh           | 3  |
| 9.  | AuFe     | 9   | 36. | IrPtRh         | 1  |
| 10. | FePt     | 41  | 37. | FePtRh         | 1  |
| 11. | FeIr     | 4   | 38. | FeIrOsPtPdRh   | 1  |
| 13. | FeOs     | 16  | 39. | AuRu           | 1  |
| 14. | AuPd     | 1   | 40. | IrOsRu         | 1  |
| 15. | AuFePt   | 1   | 41. | FeRu           | 3  |
| 16. | FeIrPd   | 1   | 42. | OsRu           | 2  |
| 17. | FeOsPd   | 2   | 44. | FeOsRu         | 1  |
| 18. | OsPd     | 3   | 45. | FePdRu         | 2  |
| 19. | OsPt     | 5   | 46. | FePtRu         | 1  |
| 20. | AuFePd   | 1   | 47. | AuFePtRu       | 1  |
| 21. | FeOsPt   | 1   | 48. | IrRu           | 1  |
| 22. | FeOsPdPt | 2   | 49. | OsPdPtRu       | 1  |
| 23. | AuPt     | 1   | 50. | FeOsPdRhRu     | 1  |
| 24. | FeOsPt   | 1   | 51. | IrOsRhRu       | 1  |
| 25. | IrOs     | 1   | 52. | AuFeIrOsPtRuRh | 1  |
| 26. | PdPt     | 7   |     |                |    |

Таблица 3

**Соединения Pt**

| № п/п                       | Элементные ассоциации | количество частиц | № п/п | Элементные ассоциации | количество частиц |
|-----------------------------|-----------------------|-------------------|-------|-----------------------|-------------------|
| 1.                          | Pt                    | 95                | 12.   | FePtRh                | 1                 |
| 2.                          | AuPt                  | 2                 | 13.   | FeOsPt                | 2                 |
| 3.                          | PdPt                  | 7                 | 14.   | FeOsPdPt              | 2                 |
| 4.                          | OsPt                  | 5                 | 15.   | FeOsPtRh              | 1                 |
| 5.                          | PtRh                  | 3                 | 16.   | FeOsPtPdRh            | 1                 |
| 6.                          | PtRu                  | 3                 | 17.   | FePtRu                | 1                 |
| 7.                          | OsPdPtRu              | 1                 | 18.   | FeOsPtRu              | 1                 |
| 8.                          | IrPt                  | 2                 | 19.   | AuFePtRu              | 1                 |
| 9.                          | FePt                  | 41                | 20.   | FeIrOsPtRh            | 1                 |
| 10.                         | AuFePtRu              | 1                 | 21.   | AuFeIrOsPtRuRh        | 1                 |
| 11.                         | FePdPt                | 4                 |       |                       |                   |
| Всего частиц, содержащих Pt |                       |                   |       |                       | <b>174</b>        |

**4. Обсуждение полученных результатов**

Количество частиц, содержащих платину в различных ассоциациях, равно 174, что составляет 37% от общего числа частиц, содержащих БМ. При этом 95 частиц соответствуют самородной платине; что составляет 54.6% от числа частиц, содержащих Pt. Ассоциации Pt с другими БМ составляют 13% от числа частиц, содержащих Pt. Частицы, содержащие Fe, Pt и БМ составляют 32% от общего числа частиц, содержащих БМ; при этом соединение PtFe зарегистрировано в 41 частице, что составляет 24% от числа частиц, содержащих платину.

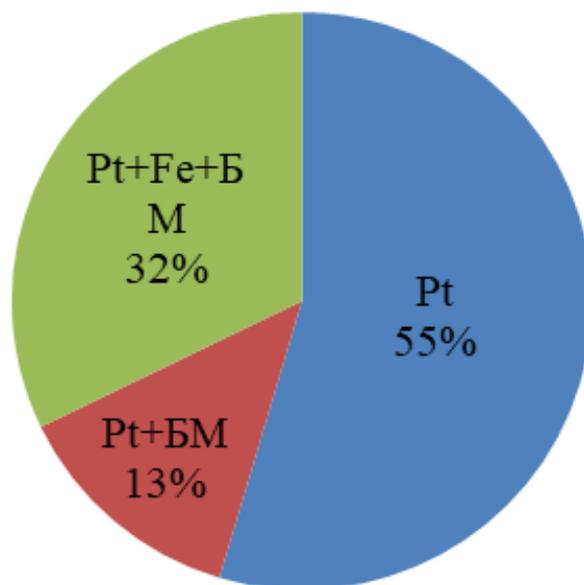


Рис. 2. Диаграммы распределения минеральных форм для частиц, содержащих Pt

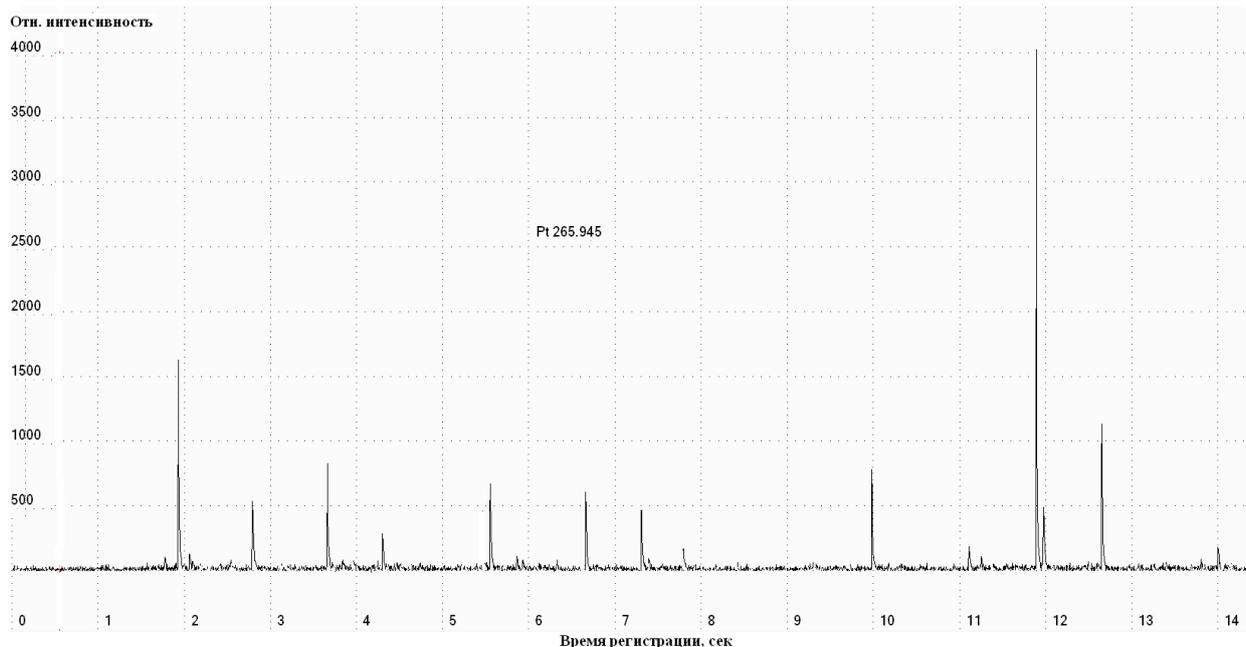


Рис. 3. Временная развертка сигналов Pt 265.945нм

Для золота, палладия, иридия и осмия проведен такой же анализ.

Таблица 4

Распределение частиц по элементам

| Элемент       | Au | Pd  | Pt  | Ir | Os |
|---------------|----|-----|-----|----|----|
| Кол-во частиц | 28 | 162 | 174 | 43 | 87 |

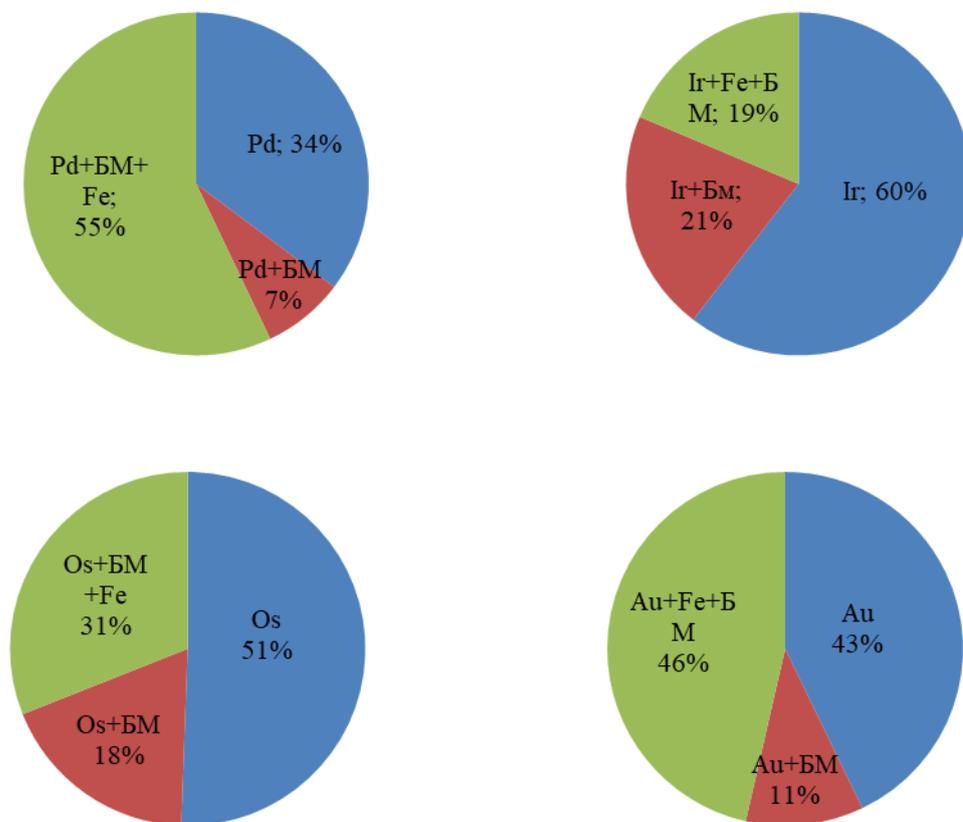


Рис. 4. Диаграммы распределения минеральных форм для частиц, содержащих Pd, Ir, Os и Au

**1. Выводы**

Таким образом, предложенный способ регистрации дает мощный инструмент для изучения геохимии исследуемого объекта. По данным корреляционно анализа можно судить о минеральных формах вхождения БМ. Метод многоэлементный, одновременно можно определять всю группу благородных металлов в режиме сцинтилляции, а также определять элементы основы в обычном, интегральном режиме атомно-эмиссионного анализа.

*Работа выполнена в рамках государственного задания № 0330-216-0011, при поддержке РФФ №18-17-00120. Аналитические работы проведены в «ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН».*

**Библиографический список**

1. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии / С.И. Прокопчук; отв. ред. Л.Л. Петров. – Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. – 64с.
2. Заякина С. Б. Возможности и перспективы кинетического спектрального метода для изучения распределения благородных металлов в горных породах и рудах / С. Б. Заякина, Г. Н. Аношин, А.Н. Путьмаков, А. Ф. Верякин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. Т. 78. – №1. – С. 50-53.
3. Шавекин А.С. Сравнение результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа, полученных с использованием установки «Поток» и дугового плазмотрона «Факел» / А.С. Шавекин, А.В. Купцов, С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – Часть II. – №1. – С. 97-101
4. Патент РФ №2357233. Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы / Заякина С. Б., Лабусов В. А., Аношин Г. Н., Путьмаков А. Н. // заявка №2007124240/28(026399) положительное решение от 27.11.2008
5. Заякина С. Б. Применение эмиссионной спектроскопии высокого временного разрешения для изучения распределения благородных металлов в горных породах и рудах. / С.Б. Заякина, А.С. Шавекин // Третий съезд аналитиков России. – М. : Тез.докл. – 2017. – С. 489
6. Купцов А.В. Аналитические возможности метода сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии на двухструйном дуговом плазмотроне / А.В. Купцов, А.И. Сапрыкин, С.Б. Заякина. // Третий съезд аналитиков России. – М. : Тез.докл. – 2017. – С. 255
7. Заякина С. Б. Развитие атомно-эмиссионного спектрального анализа геохимических объектов по программе импортозамещения (новые возможности и перспективы) / С.Б. Заякина, А.С. Шавекин, В.А. Лабусов // Материалы совещания «Геология и минералогия Северной Евразии» ИГМ СО РАН, – Новосибирск. – 2017. – С. 79-80.
8. Заякина С.Б. Новые возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа геохимических объектов / С.Б. Заякина, А.С. Шавекин // Современные направления развития геохимии. Материалы Всероссийской конференции с международным участием. – Иркутск. – 2017. – С. 181.



УДК 551.24.03 : 552

*Шульга В.В.<sup>^1</sup>, Иванова Р.Н.<sup>^2</sup>*

## **ВЛИЯНИЕ ПЕТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОРОД ПРИ МИГМАТИЗАЦИИ НА ИХ ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

**Аннотация.** *Изучение химического состава пород с разной степенью мигматизации и характер распределения участков их развития сопоставлены с результатами тектонофациального картирования. Преобладающее распространение на изученной площади имеют купольные образования, сформированные в условиях*

катазоны. Процесс мигматизации пород на участках этих структур сопровождается значительным притоком кремнезема за счет чего происходит увеличение прочности пород.

**Ключевые слова :** степень мигматизации, зоны гранитизации, структуры катазоны.

**Об авторах :**

<sup>^1</sup> Кандидат геолого-минералогических наук, shulga@istu.edu

<sup>^2</sup> Кандидат геолого-минералогических наук, доцент, ivanova\_rn@istu.edu

V.V.Shulga, R.N. Ivanova

## INFLUENCE OF PETROCHEMICAL CHANGES OF ROCKS MIGMATIZATION TO THEIR DEFORMATION PROPERTIES

**Abstract.** *The study of the chemical composition of rocks with varying degrees of migmatization and the distribution pattern of their development sites is compared with the results of tectonofacial mapping. The predominant distribution on the studied area is domed formed in the conditions of the katazone. The process of migmatization of rocks in the areas of these structures is accompanied by a significant influx of silica, thereby increasing the strength of the rocks.*

**Keywords:** *degree of migmatization, granitization zones, katazon structures.*

Для выявления петрохимических особенностей мигматизированных пород Приольхонья (Западное Прибайкалье) была сформирована база данных химических анализов, пробы которой систематизированы по петрографическому составу и степени мигматизации. Она включает более 150 силикатных анализа метаморфических пород района [1], опубликованных в свое время разными исследователями (Л.Н. Куклей, В.А. Макрыгина, З.И. Петрова, Н.Б. Санина и др.).

Породы на изученной территории мигматизированны в разной степени (табл.1). По составу метаморфические породы района, в которых наблюдаются процессы мигматизации и гранитизации, разделены на 6 групп:

- а) пироксен-содержащие кристаллосланцы,
- б) амфиболовые гнейсы и амфиболиты,
- в) амфибол-биотитовые гнейсы и сланцы,
- г) биотитовые гнейсы и сланцы,
- д) гранат-биотитовые гнейсы и сланцы,
- е) силлиманит-гранат-биотитовые гнейсы и сланцы.

В зависимости от степени мигматизации в соответствии с полевой диагностикой и результатами петрографических исследований шлифов имеющиеся в базе данных породы были сгруппированы в 6 классов:

- 1) слабо мигматизированные (практически не мигматизированные),
- 2) с низкой степенью мигматизации,
- 3) со средней степенью мигматизации,
- 4) с повышенной степенью мигматизации,
- 5) с высокой степенью мигматизации,
- 6) с весьма высокой степенью мигматизации.

По пробам пород 1-5 классов, для которых имеется оценка степени мигматизации, изучена изменчивость их химического состава, проведен корреляционный, факторный и кластерный анализы, сделана попытка реконструкции первичного состава мигматизированных пород с привлечением специальных методик А.А. Маракушева, А. Нематова, А. Озанна [1].

В породах 6-го класса нельзя достоверно восстановить исходную породу, поэтому они исключены из анализа.

Кроме выделения групп пород по степени мигматизации и их картирования по имеющимся данным проведено изучение содержания главных породообразующих элементов в зависимости от степени мигматизации пород (рис. 1).

Для каждого класса пород определены основные статистические характеристики – тип распределения, средние содержания, дисперсии, стандартные отклонения и коэффициенты вариации содержаний главных породообразующих элементов [1].

Таблица 1

Группы пород ольхонской серии по степени их мигматизации

| Группа | Породы                                      | % содержание лейкосомы | Степень мигматизации           |
|--------|---------------------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| 1      | Амфиболовые гнейсы и амфиболиты             | 0-10 %                 | слабо или не мигматизированные |
| 2      | Амфибол - биотитовые Гнейсы                 |                        |                                |
| 3      | Биотитовые гнейсы                           |                        |                                |
| 4      | Гранат - биотитовые плагиогнейсы            |                        |                                |
| 5      | Силлиманит - гранатовые-биотитовые гнейсы   |                        |                                |
| 6      | Гранат - биотитовые и                       | 10-30%                 | низкой степени                 |
| 7      | Амфибол - биотитовые                        | 30-50%                 | средней степени                |
| 8      | гнейсы                                      | 50-70%                 | повышенной степени             |
| 9      | Амфиболсодержащие мигматиты и гнейсограниты | 70-90%                 | высокой степени                |

Полученные данные позволяют провести сравнительный анализ зависимости петрохимического состава мигматизированных пород от степени мигматизации. На графиках изменчивости средних содержаний макрокомпонентов (рис. 1) чётко выделяется две категории химических элементов, имеющих разный тип такой зависимости:

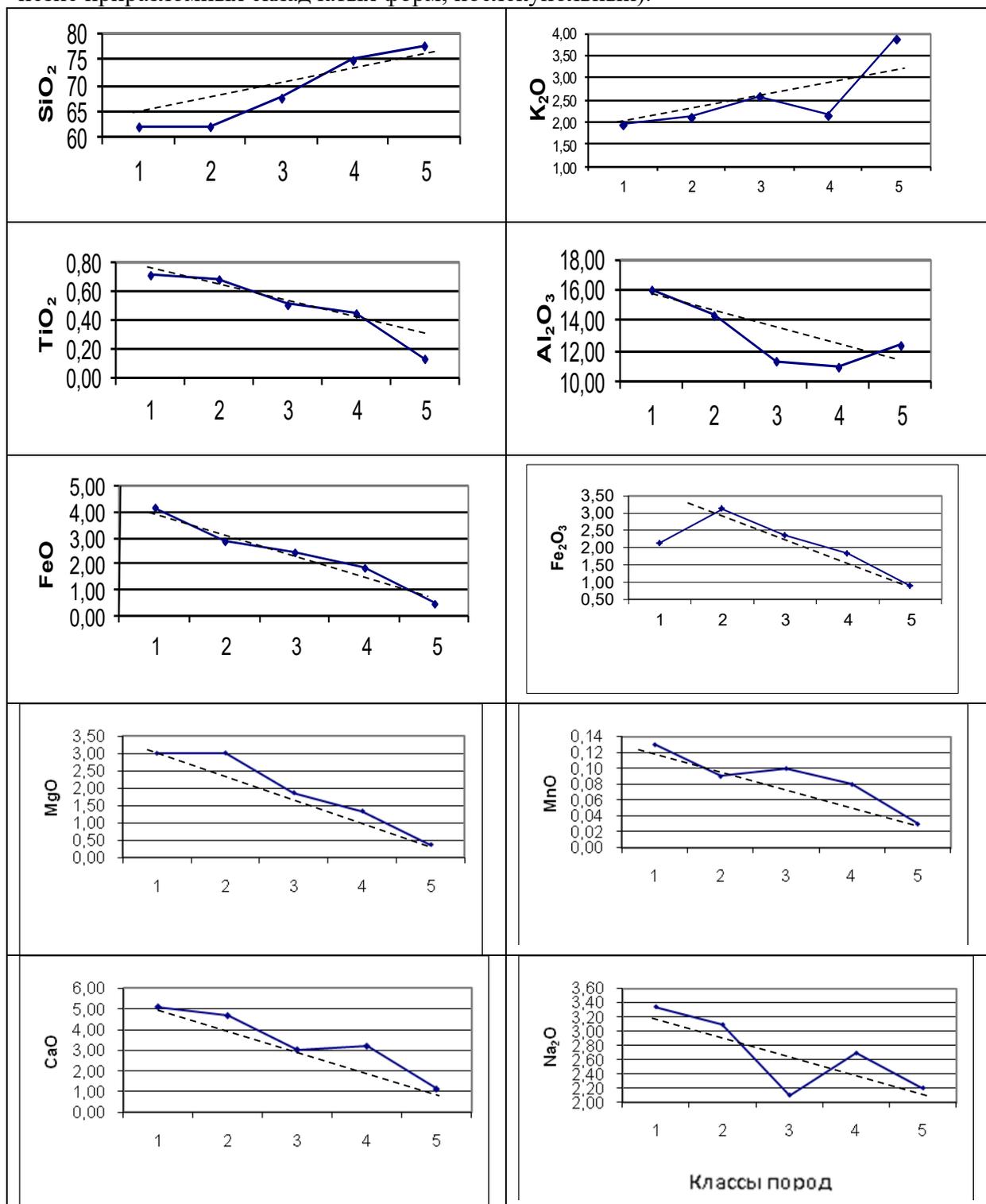
- средние содержания кремнезёма и окиси калия устойчиво увеличиваются по мере увеличения степени мигматизации в ряду пород от слабо мигматизированных (класс 1) до мигматитов с высокой степенью мигматизации (класс 5);
- средние содержания остальных окислов в целом уменьшаются по мере увеличения степени мигматизации в ряду пород от 1 класса до 5 класса.

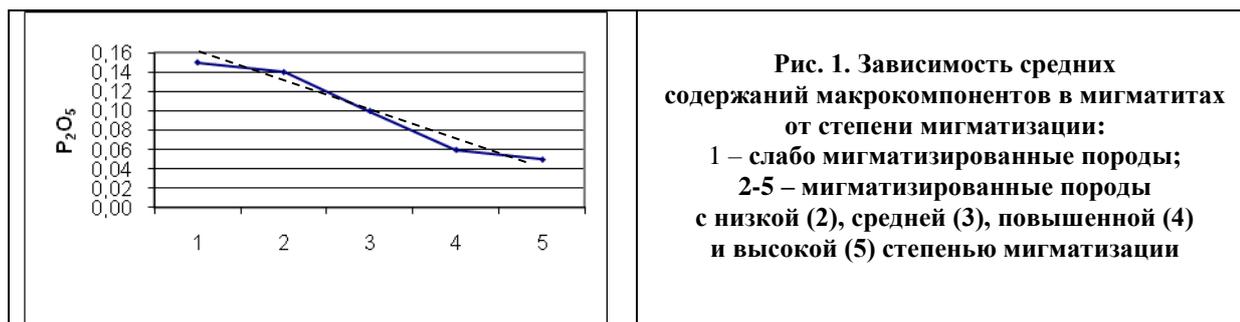
По отдельным классам мигматитов имеются частные отклонения в поведении некоторых макрокомпонентов, но они не затушевывают общую закономерность, которая может быть объяснена привносом кремнезёма и калия в процессе мигматизации и выносом или перераспределением остальных компонентов.

Полученные результаты косвенно указывают на многостадийность процесса мигматизации пород Приольхонья. На первых стадиях при формировании мигматитов 1-3 классов он был изохимическим в условиях перераспределения химических элементов в ходе метаморфической дифференциации, а на последних стадиях при формировании мигматитов 4-6 классов процесс шел в условиях обменных реакций с привносом кремнезема и частично калия и выносом элементов группы железа.

В структурном отношении изученная территория представлена образованиями разных термодинамических уровней земной коры – от экзозоны и эпизоны до мезозоны и катазоны [2]. Структуры сформированные на уровне катазоны имеют наибольшее площадное распространение. На детально изученных Чернорудский, Шидинский, Холбинский и других участках они представляет собой складчато-моноклинальную зону, осложненную складками вы-

соких порядков. Здесь можно выделить складчатые образования 3 крупных этапов, проявленных в разновозрастных структурных парагенезисах: **ранний** (гранулитовый, докупольный), **средний** (синхронный гранитизации, амфиболитовый, купольный) и **поздний** (парагенезис приразломных складчатых форм, послекупольный).





**Рис. 1. Зависимость средних содержаний макрокомпонентов в мигматитах от степени мигматизации:**  
 1 – слабо мигматизированные породы;  
 2-5 – мигматизированные породы с низкой (2), средней (3), повышенной (4) и высокой (5) степенью мигматизации

Узкие продольные линейные зоны гранитизации и мигматизации приурочены к ядрам прямых, открытых, реже асимметричных северо-восточных антиформ. Они формируют парагенезис **среднего** этапа, связанного с образование купольных структур в катазоне.

Парагенезисы мезо-, эпи - и экзозоны являются наложенными и формировались при выведении данного блока земной коры на уровень современного эрозионного среза. На современном эрозионном срезе ольхонской серии обнажаются области мигматизации, развитие которых в зависимости от тектонической обстановки могло остановиться на разной стадии. В связи с этим картируются как участки рассеянной мигматизации и гнейсово-мигматитовые зоны, так и гранито-гнейсо-мигматитовые массивы, автохтонные гнейсо-граниты и интрузии аллохтонных гранитов.

Процесс мигматизации на уровне катазоны идет с привнесением кремния, калия и выносом всех остальных породообразующих элементов. Изучение комплекса наложенных структур, позволяет сделать вывод о том, что характер процессов деструкции пород в верхних частях земной коры зависит от предшествовавших деформационных преобразований на более глубоких горизонтах (в катазоне).

Просматривается следующая закономерность. Наиболее устойчивыми к процессам деструкции в верхних частях земной коры оказываются породы, ранее деформированные на уровне катазоны и претерпевших максимальный уровень метаморфических преобразований.

Деформация этого уровня и преобразование внутренней структуры пород на границе близкой к расплаву оставляют свой неизгладимый след. Проявляется это в том, что при выведении в верхние уровни земной коры, породы менее подвержены разрушению: они ведут себя аналогично настоящим магматитам.

По всей видимости, это связано с изменением структуры породы с образованием более плотной упаковки на уровне кристаллической решетки минералов. И отражается в их более плотном расположении в породе, по сравнению не мигматизированными разностями.

Эти преобразования проявляются в изменении подавляющих прочностных свойств изученных пород, таких как предел прочности на сжатие, продольная и поперечная деформация, модуль Юнга, коэффициент Пуассона и др.

Процессам мигматизации подвергались все породы ольхонского кристаллического комплекса, но в разной степени. Данные тектонофациального картирования и анализ распределения участков с разной степенью мигматизации позволяет сделать выводы:

- наблюдается четкая связь степени мигматизации с зонами гранитизации, проявленной в виде линейных зон развития гнейсо-гранитов и жильных тел пегматитов; зоны повышенных степеней мигматизации тяготеют к ядрам антиформных структур;
- пространственно зоны повышенной мигматизации совпадают с участками пород претерпевших деформацию на уровне катазоны;
- процесс мигматизации пород сопровождается значительным привнесением кремнезема за счет чего происходит увеличение прочности пород.

Библиографический список

1. Шульга В.В., Кочнев А.П. Геология и рудоносность мигматитовых комплексов Приольхонья: монография. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2012. – 197 с.
2. Иванова Р.Н., А.П. Кочнев Вертикальная зональность континентальной земной коры Ольхонского региона. Известия Сибирского отделения секции наук о земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010. – Выпуск 2 (37). – С. 83 – 92
3. Иванова Р.Н., Кочнев А.П. Тектонофазии Ольхонского кристаллического комплекса: монография. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2012. – 130 с.



УДК 552.11

*Энхбат Д-Э.<sup>1</sup>, Одгэрэл Д.<sup>1</sup>, Бат-Ульзий Д.<sup>2</sup>*

**ПЕРВЫЕ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ПО  
ЭРУПТИВНО-ЛАВОВОМУ ВУЛКАНИЧЕСКОМУ ЦЕНТРУ  
УГУУМУР С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ПЕРИДОТИТОВ И  
МЕГАКРИСТАЛЛОВ (СЕВЕРНАЯ МОНГОЛИЯ)**

**Аннотация.** На территории Северной Монголии исследован эруптивно-лавоый вулканический центр Угуумур (верховья реки Агарын-гол, Хубсугульский аймак). Среди резургентного материала, а также в лавах этого центра обнаружены включения шпинелевых и гранатовых перидотитов, а также ассоциация мегакристаллов. В породах вулкана установлено развитие кальцитовых и доломитовых карбонатных фаз. Минералы ассоциации мегакристаллов представлены санидинами, авгитом, ильменитом и альмандин-гроссуляровым гранатом. Вещественные характеристики туфобрекчий и лав трахиандезибазальтов и трахиандезитов вулкана Угуумур указывают на их принадлежность к типично интратитному типу пород и к производным мантийного источника с признаками участия рециклированного вещества океанической литосферы. Особенности распределения редких элементов в породах вулканического центра в сравнении со средним составом ОИВ выражаются в их относительном обогащении такими литофильными элементами как Rb, Ba, K и в меньшей степени Sr и P, тогда как U, Th и HREE демонстрируют отчетливо более низкие концентрации. Для объяснения дефицита U и Th в породах вулкана предполагается высокая насыщенность расплавов карбонатным флюидом.

**Ключевые слова:** вулкан Угуумур, Монголия, перидотиты, мегакристаллы.

**Об авторах :**

<sup>1</sup>Институт палеонтологии и геологии Академии наук Монголии, Улан-Батор, Монголия

<sup>2</sup>Монгольский университет науки и технологий, Улан-Батор, Монголия

*D.-E. Enkhbat, D. Odgerel, D. Bat-Ulziy*

**THE FIRST MINERAL-GEOCHEMICAL DATA ON THE UGUUMUR  
ERUPTIVE-LAVA VOLCANIC CENTER WITH INCLUSIONS OF PERI-  
DOTITES AND MEGACRYSTALS (NORTHERN MONGOLIA)**

**Abstract.** On the territory of Northern Mongolia studied the eruptive volcanic lava Uguumur Center (headwater Agaryn-goal Khubsugul aimag). Among the resurgent material, as well as in the lavas of this center inclusions of spinel and garnet peridotites and association megacrystals were found. The rocks of the volcano established the development of calcite and dolomite carbonate phases. Minerals of the association of megacrystals are represented by sanidine, augite, ilmenite and almandine-grossular garnet. The material characteristics of lava and tuff breccias trachyandesibazalts and trachyandesites volcano Uguumur indicate that they belong to typical intraplate type rocks and derivatives

*mantle source with signs of involvement of the oceanic lithosphere recycled material. The rocks are enriched by lithophile elements such as the Rb, Ba, K and less Sr and P (in comparison with the OIB average composition), while the U, Th and HREE exhibit distinctly lower concentrations. To explain the deficiency of U and Th in rocks of the volcano, a high saturation of melts with a carbonate fluid is assumed.*

**Key words:** *Uguumur volcano, Mongolia, peridotites, megacrystals*

Эруптивно-лавовые вулканические сооружения центрального типа являются одной из форм проявлений вулканической активности в составе внутриконтинентальных ареалов позднекайнозойского вулканизма в Центральной Азии. Они известны и исследованы, к примеру, в Центральной и Южной Монголии, а также на территории России в Южном Прибайкалье, на Витимском плоскогорье и хребте Удокан (Салтыковский, Геншафт, 1983; Ащепков, 1991; Рассказов, 1993). Особенности их развития отражаются в формировании морфологически выраженных шлаково-лавовых вулканических построек или структур типа трубок взрыва с выбросом значительных объемом шлаков и туфобрекчий. В связи с высокой эксплозивной активностью таких центров в их резургентном материале и лавах нередко наблюдаются ксеногенные мантийные включения и мегакристаллы салических и темноцветных минералов. Эта особенность эруптивно-лавовых вулканических центров определяет актуальность их исследований для изучения состава и эволюции глубинных геосфер Земли, установления источников магматического вещества и разработки моделей магмообразования. К настоящему времени единственным обнаруженным на территории Северной Монголии является эруптивно-лавовый вулканический центр Угуумур (верховья реки Агарын-гол, Хубсугульский аймак). Среди резургентного материала, а также в лавах этого центра обнаружены нодулы шпинелевых, гранатовых перидотитов и ассоциация мегакристаллов (2016 г.). Кроме того, в породах вулкана установлено развитие кальцитовых и доломитовых карбонатных фаз, которые могут быть как результатом протекания процессов коровой контаминации расплавов, так и признаком происхождения магм вулкана с участием высоко газированного мантийного источника. Целью доклада является предоставление первых минералого-геохимических данных по породам и ксеногенному материалу эруптивно-лавового вулканического центра Угуумур и попытка их петрогенетической интерпретации.

Вулкан Угуумур расположен на восточной окраине крупного позднекайнозойского лавового плато и согласно районированию по (Салтыковский, Геншафт, 1983) принадлежит Тэсийнгольскому вулканическому ареалу Северной Монголии. Он представляет собой существенно эродированное и слабо выраженное в рельефе вулканическое сооружение размером до ~ 1.0 x 1.5 км с возвышением над долиной р. Агарын-гол не более чем на 50-70 метров. В центре вулканического сооружения находится разрушенная и заполненная озером кратерная или взрывная воронка размером до 150 метров. Пологозалегавшие лавовые потоки вулкана (не более 3-х) образуют небольшую до 12-14 метров по мощности толщу на его западной и южной окраине, тогда как в северном и восточном секторах распространены преимущественно эксплозивные отложения. Мощность отдельных потоков лав достигает 3-4 метров. Название вулкану дано от наименования ближайшей к нему горной вершины Угуумур-уул (в. 2329 м). Фундамент вулканического центра представлен нижнепалеозойской толщей известняков, кварцитов и метапесчаников. Результаты абсолютного датирования пород вулкана в настоящее время отсутствуют, его возраст по данным геологического картирования оценивается как средне-позднеплейстоценовый.

Эсплозивный материал вулкана Угуумур состоит из шлаков и туфобрекчий мелкопорфировых трахиандезибазальтов, а также существенно более редких обломков стекловатых трахиандезитов. Лавы представлены мелкопорфировыми трахиандезибазальтами. Туфобрекчий и в меньшей степени лавы вулкана содержат значительное количество дезинтегрированных ксеногенных перидотитовых включений. Такие включения имеют угловатые и

сглаженные формы и размеры от первых и до 10-15 сантиметров. В виде включений в туфобрекчиях и лавах, а также среди россыпей шлакового материала отмечается большое количество мегакристаллов. Среди мегакристаллов наибольшим распространением пользуются полевые шпаты (примерно до 60-75 % от общего числа наблюдаемых мегакристаллов), менее распространены пироксены (до 15-25 %) и более редкими являются ильмениты и гранаты (< 1-2 %).

Трахиандезибаазальты и трахиандезиты туфобрекчий и лав имеют сходный минеральный состав. Единственным минералом вкрапленником в них является оливин (Ol), включения в котором представлены Cr-шпинелью (Sp). На уровне субфенокристаллов в породах происходит формирование парагенезиса Ol+Crpx+Pl, а на завершающей стадии кристаллизации расплавов образуется ассоциация микролитов в составе Ol+Crpx+Pl+Kfs+TiMgt+Ilm+Ap. Редкие интерстиции стекла остаточного расплава замещены смектитом. Кристаллизация оливинов в трахиандезибаазальтах в направлении от вкрапленников к микролитам происходит в диапазоне составов Fo<sub>76-36</sub> с возрастанием MnO и CaO до 1 мас. %. (Табл. 1).

В породах вулкана Угуумур установлены кальцитовые и доломитовые карбонатные фазы. Карбонатные фазы кальцитового состава развиты в основной массе туфобрекчий трахиандезибаазальтов. Они представлены многочисленными изометричными выделениями размером до 500-700 мкм с отчетливыми резкими границами. В виде включений в кальцитовой фазе нередко отмечаются мелкие кристаллы гидроксил- и фтор-апатита (5-80 мкм), иногда со значимыми содержаниями SrO (до 0.8 мас. %).

Карбонатные фазы доломитового состава характерны для лав трахиандезибаазальтов и равномерно распространены в основной массе пород в виде интерстиционных выделений между микролитами полевых шпатов. Размеры выделений составляют от первых и до ~ 500 мкм. Они имеют выраженную концентрическую зональность в соответствии с вариациями содержаний CaO/MgO.

Таблица 1.

Составы минералов из трахиандезибаазальтов и трахиандезитов вулкана Угуумур (мас. %).

| Минерал<br>Фаза                | Ol <sup>4</sup><br>Вкр | Crpx <sup>12</sup><br>Вкр | Pl <sup>2</sup><br>Мкр | Kfs <sup>3</sup><br>Мкр | Sp <sup>2</sup><br>Вкл* | TiMgt <sup>5</sup><br>Мкр | Ilm <sup>8</sup><br>Мкр | Ap <sup>9</sup><br>Мкр* | Cc <sup>6</sup><br>Инт* | Dol <sup>14</sup><br>Инт* | GM<br>Растр |
|--------------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 38.11                  | 50.96                     | 56.20                  | 64.72                   |                         |                           |                         |                         |                         |                           | 56.44       |
| TiO <sub>2</sub>               |                        | 1.63                      |                        |                         | 7.71                    | 31.46                     | 53.83                   |                         |                         |                           | 1.70        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                        | 2.51                      | 26.14                  | 19.82                   | 10.07                   | 3.64                      |                         |                         |                         |                           | 17.57       |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                        | 0.08                      |                        |                         | 23.44                   | 0.14                      | 0.06                    |                         |                         |                           |             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.61                   | 0.84                      | 0.83                   | 0.67                    | 19.97                   | 4.87                      | 1.46                    |                         |                         |                           |             |
| FeO                            | 22.53                  | 8.08                      |                        |                         | 33.44                   | 57.21                     | 40.45                   | 0.63                    |                         | 0.34                      | 4.14        |
| MnO                            | 0.08                   | 0.03                      |                        |                         | 0.33                    | 0.58                      | 0.60                    |                         |                         | 0.60                      |             |
| MgO                            | 38.22                  | 14.54                     |                        |                         | 4.03                    | 1.18                      | 3.46                    |                         | 0.35                    | 18.32                     | 1.17        |
| CaO                            | 0.14                   | 21.00                     | 8.86                   | 1.42                    |                         |                           |                         | 54.23                   | 54.48                   | 33.35                     | 4.49        |
| Na <sub>2</sub> O              |                        | 0.20                      | 6.11                   | 5.91                    |                         |                           |                         |                         |                         |                           | 5.14        |
| K <sub>2</sub> O               |                        |                           | 0.42                   | 7.22                    |                         |                           |                         |                         |                         |                           | 5.09        |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |                        |                           |                        |                         |                         |                           |                         | 39.73                   |                         |                           | 0.97        |
| CO <sub>2</sub> *              |                        |                           |                        |                         |                         |                           |                         |                         | 44.93                   | 47.02                     |             |
| F                              |                        |                           |                        |                         |                         |                           |                         | 3.76                    |                         |                           |             |
| Сумма                          | 99.69                  | 99.87                     | 98.56                  | 99.76                   | 98.99                   | 99.08                     | 99.86                   | 98.39                   | 99.76                   | 99.63                     | 96.71       |
|                                | Fo 74.6                | Wo 43.6                   | An 43.4                | An 6.9                  |                         |                           |                         |                         | Cc 99.1                 | Cc 56.0                   |             |
| Миналы                         | Fa 25.3                | En 42.0                   | Ab 54.2                | Ab 51.6                 |                         |                           |                         |                         | Mgs 0.0                 | Mgs 42.8                  |             |
|                                | Tf 0.1                 | Fs 14.4                   | Or 2.4                 | Or 41.5                 |                         |                           |                         |                         | Sdr 0.9                 | Sdr 1.2                   |             |

**Примечание к таблице 1.** Анализы минералов выполнены с использованием электронного сканирующего микроскопа LEO 1430VP (Carl Zeiss, Германия) с энергодисперсионным спектрометром INCAEnergy 350 (Oxford Instruments Analytical Ltd.) в Геологическом институте СО РАН (ЦКП БНЦ СО РАН). Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда < 0,5 нА, размер зонда 0.1 мкм, время набора спектра 50 с. Минералы (надстрочные значения – количество анализов для подсчета среднего): Ol – оливин, Crpx – клинопироксен, Pl – плагиоклаз, Kfs – K-Na полевой шпат, Sp – шпинель, TiMgt – титаномагнетит, Ilm – ильменит, Ap – апатит (содержание SrO 0.83, Cl 0.19 мас. %), Cc – кальцит, Dol – доломит, GM – основная масса (растровая съемка ос-

новой массы пород по площадкам размером до 500x1000 мкм). Фазы минералов: Вкр – вкрапленники, Мкр – микролиты (Мкр\* – среднее по микролитам основной массы пород и включениям в кальцитовой фазе), Вкл\* – включения (здесь включения в оливинах), Инт\* – интерстиции (здесь фазы карбонатного вещества в основной массе пород). CO<sub>2</sub>\* – рассчитано по стехиометрии составов кальцитов и доломитов. Миналы (надстрочные символы): Fo – форстерит, Fa – фаялит, Tf – тефроит, Wo – волластонит, En – энстатит, Fs – ферросилит, An – анортит, Ab – альбит, Or – ортоклаз, Cs – кальцит, Mgs – магнезит, Sdr – сидерит. FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – рассчитано по стехиометрии минералов. Содержания примесных оксидов и летучих элементов в Kfs (Ba 0.42), Ap (SrO 0.90, Cl 0.19), Sp (ZnO 0.30, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.41), TiMgt (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.45), Ilm (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.07 мас. %).

Обнаруженные в резургентном материале и лавах вулкана Угуумур минералы ассоциации мегакристаллов представлены санидинами (An<sub>3-4</sub> Ab<sub>46-49</sub> Or<sub>48-50</sub>), авгитом (Wo<sub>38-43</sub> En<sub>22-28</sub> Fs<sub>29-31</sub>), ильменитом (TiO<sub>2</sub> 50-51, MgO 1.5-1.7 мас.%) и альмандин-гроссуляровым гранатом (Alm<sub>62-65</sub> Grs<sub>17-19</sub> Pyg<sub>14-16</sub>). Кроме того, в туфобрекчиях отмечены мелкие (до 1-2 мм) ксенокристаллы шпинели, находки которых требуют дополнительного подтверждения методами рентгеноструктурных исследований. Размеры кристаллов санидина достигают 4x9 см, пироксена и граната до 4x6 см, а ильменит обнаруживается в виде более мелких обломочных кристаллов размером до 1x1 см. В отдельных кристаллах санидинов наблюдаются их срастания с пироксенами. Не смотря на признаки оплавления некоторых кристаллов, рентгеноструктурные исследования показали сохранение санидинами их структурных параметров с присутствием в отдельных из них «фазовых примесей» анортоклаза и нефелина. Важной особенностью многих кристаллов санидина является наличие сквозных пустотелых каналов округлого сечения диаметром до 2-3 мм, которые, возможно, отражают процесс растворения (прожига ?) кристаллов под воздействием высокотемпературных газовых струй. В некоторых каналах обнаруживается не идентифицированный рыхлый материал. Мегакристаллы граната или их обломки в туфобрекчиях несут признаки дробления и преобразования с выделением келифитовых прожилков. Наиболее отчетливо процессы взаимодействия мегакристаллов с магматическим расплавом наблюдаются для пироксенов, они подвергаются плавлению с формированием в кристаллах зон «пироксенового» стекла с повышенным содержанием Na<sub>2</sub>O (до 3 мас. %). В качестве предварительного вывода можно предполагать, что все мегакристаллы относятся к единому парагенезису.

Перидотитовые включения вулкана Угуумур имеют среднезернистые структуры и по соотношению главных минералов Ol+Orx+Crx отвечают лерцолитам. Среди них установлены шпинелевые (Sp) и гранат-шпинелевые (Grt+Sp) разности. Особенностью отдельных существенно дезинтегрированных включений лерцолитов является наличие в них тонкокристаллических Ol+Orx+Crx+Pl+Kfs+TiMgt+Sp прожилков. Составы оливинов таких лерцолитов варьируют в достаточно широком диапазоне Fo<sub>79-91</sub> и вблизи реакционных зон отличаются увеличением железистости и заметными содержаниями CaO (до 0.6 мас.%). В отдельных образцах таких лерцолитов оливин преобразован с выделением прожилков магнетита и зерен Fe-содержащего кальцита (FeO до 3.8. мас.%). Напротив, оливины лерцолитов не затронутых процессами дезинтеграции отвечают узкому диапазону составов (Fo<sub>88-90</sub>) с содержаниями NiO до 0.62 мас.%. Пироксены лерцолитов представлены преимущественно Cr-содержащими диопсидом (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 1.2 мас.%) и энстатитом (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 0.6 мас.%). При этом так же, как и для оливинов, краевые зоны пироксенов вблизи реакционных зон и тонкокристаллических прожилков в дезинтегрированных включениях лерцолитов обнаруживают увеличение железистости составов. Необходимо отметить, что в для диопсидов таких лерцолитов наблюдаются повышенные концентрации Na<sub>2</sub>O (до 1.6 мас.% в среднем). Следует заключить, что разрушение и преобразование лерцолитов происходили с участием силикатного расплава и, возможно, карбонатного флюида.

Вещественные характеристики туфобрекчий и лав трахинадезибазальтов и трахиандезитов вулкана Угуумур указывают на их принадлежность к типично внутриплитному типу пород и к производным мантийного источника с признаками участия рециклированного ве-

щества океанической литосферы ( $Ba/Nb=11-17$ ,  $Ga/Sc=1.7-1.9$ ) (Le Roux et al., 2015). Особенности распределения редких элементов в породах вулканического центра в сравнении со средним составом ОИВ выражаются в их относительном обогащении такими литофильными элементами как Rb, Ba, K и в меньшей степени Sr и P, тогда как U, Th и HREE демонстрируют отчетливо более низкие концентрации ( $La/Yb=22-25$ ,  $Gd/Yb=5.3-5.6$ ). Особенно ярко выглядит обеднение пород U и Th с образованием для них на графиках нормированных концентраций магматофильных элементов глубоких минимумов (Рис. 1).

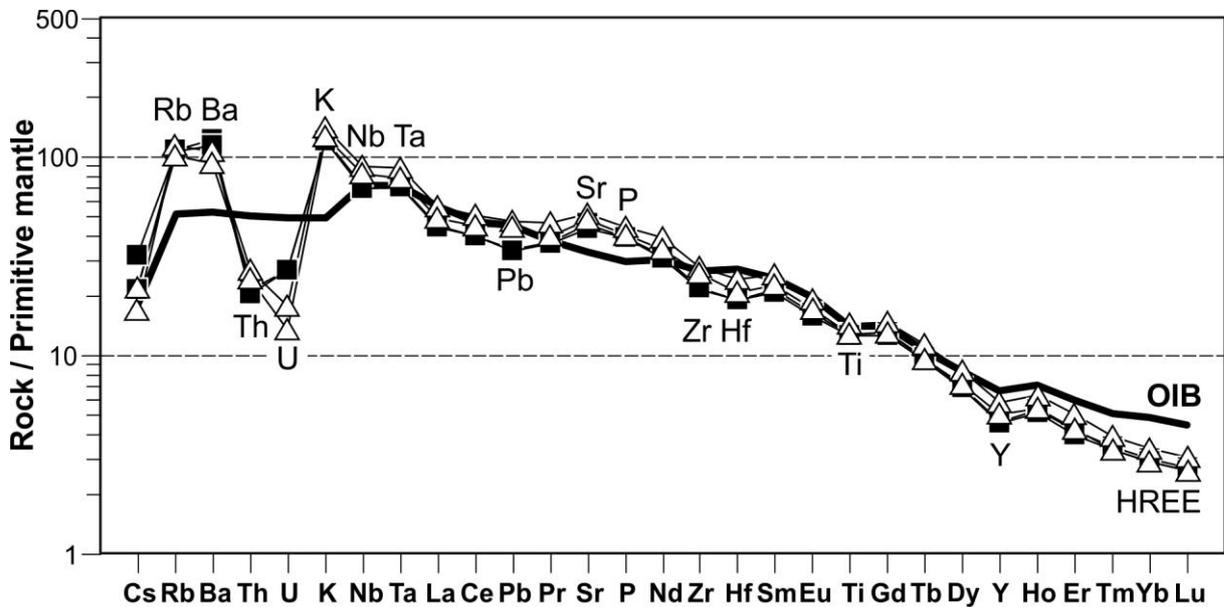


Рис. 1. Спайдер-диаграммы распределения магматофильных элементов в породах вулкана Угуумур.

Содержания элементов нормированы на значения для примитивной мантии по (McDonough and Sun, 1995). ОИВ – средний состав базальтов океанических островов по (Sun and McDonough, 1989). Треугольники – точки составов лав трахиандезиобазальтов и туфобрекчий андезитов, квадраты – точки составов туфобрекчий трахиандезиобазальтов.

Можно было бы предполагать, что дефицит HREE в породах вулкана Угуумур следует связывать исключительно с условиями магнообразования при плавлении гранат-содержащих перидотитов или эклогитов и сохранением граната в виде реститовой фазы, но такие условия не способны объяснить низкие концентрации в породах U и Th. Для объяснения дефицита U и Th в породах вулкана не могут быть приняты и процессы дифференциации расплавов. Известно, что минералом концентратором радиоактивных элементов в щелочно-базальтовых магмах является, прежде всего, апатит, но его фракционирование, которое могло бы привести к обеднению этими компонентами остаточных расплавов, вряд ли возможно. Апатит образуется в щелочно-базальтовом расплаве на уровне микролитов на завершающей стадии кристаллизации расплавов и не участвует в процессах их глубокой дифференциации. Альтернативная модель происхождения и эволюции щелочно-базальтовых магм вулкан Угуумур, а также причины их обеднения Th и U, могут быть также рассмотрены в связи с высокой насыщенностью расплавов карбонатным флюидом. Признаками высокой роли такого флюида в развитии вулканического центра служит присутствие в породах несмешиваемых кальцитовых и интерстиционных доломитовых фаз, а также появления кальцитовой фазы в продуктах преобразования ксеногенного мантийного материала. В этом случае обеднение расплавов U и Th может быть связано с их выносом при эруптивном развитии центра. Последнее предположение не противоречит данным экспериментальных исследований, показывающих, что карбонатные фазы характеризуются высокими коэффициентами распределения U и Th по отношению к силикатному расплаву (Zhang et al., 2017). Еще одним предположени-

ем, которое может объяснить дефицит U и Th в породах вулкана Угуумур, является специфический состав источника расплавов и флюидов. Низкие концентрации U и Th в породах вулкана могут быть связаны с присутствием в источнике высокобарического компонента, а именно Са-перовскита, который так же, как и карбонатные фазы, является минералом концентратором радиоактивных элементов (Corgne, Wood, 2002). В этом случае необходимо предполагать, что высокая активность карбонатного флюида в происхождении щелочно-базальтовых магм и развитии эруптивно-лавового центра Угуумур связана с его отделением от эклогитизированного вещества океанической литосферы в условиях высоких давлений на уровне переходного слоя мантии. Это предположение нуждается в поиске дополнительных изотопно-геохимических признаков источников вещества и анализа имеющихся экспериментальных данных по условиям высокобарического преобразования рециклированного литосферного вещества.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-55-44030-Монг\_а, и гранта Президента РФ НШ-9638.2016.5.*

### Библиографический список

1. Ащепков И.В. Глубинные ксенолиты Байкальского рифта. Новосибирск: Наука. 1991. 160 с.
2. Рассказов С.В. Магматизм Байкальской рифтовой системы. Новосибирск: Наука. 1993. 299 с.
3. Салтыковский А.Я., Геншафт Ю.С., Кайнозойский вулканизм. В кн.: Континентальный вулканизм Монголии. Москва: Наука. 1983. С. 170-179.
4. Corgne A., Wood B.J. CaSiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub> perovskite-melt partitioning of trace elements: Implications for gross mantle differentiation // Geophys. Research Letters. 2002. V. 29. (19). doi:10.1029/2001GL014398.
5. Le Roux V., Dasgupta R., Lee C.-T.A. Recommended mineral-melt partition coefficients for FRTEs (Cu), Ga, and Ge during mantle melting // American Mineralogist. 2015. V. 100. P. 2533–2544.
6. McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. P. 223-254.
7. Sun S.-s., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implication for mantle composition and processes // Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society special publication. № 2. Blackwell Scientific Publications. 1989. P. 313-346.
8. Zhang H., Liu Y., Hu Z, Zong K., Chen H., Chen C. Low- $\delta^{13}\text{C}$  carbonates in the Miocene basalt of the northern margin of the North China Craton: Implications for deep carbon recycling // Journal of Asian Earth Sciences. 2017. doi.org/10.1016/j.jseaes.2017.03.008.



УДК 551.14

*Яковлев И.В.<sup>1,2</sup>, Мальковец В.Г.<sup>1,2,3,4</sup>, Гибшер А.А.<sup>1,4</sup>*

## МИНЕРАЛОГИЯ ОЛИВИНОВ И ГРАНАТОВ ИЗ ПЕРИДОТИТОВЫХ КСЕНОЛИТОВ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ КОМСОМОЛЬСКАЯ-МАГНИТНАЯ (ВЕРХНЕМУНСКОЕ ПОЛЕ, СИБИРСКИЙ КРАТОН)

**Аннотация.** В данной работе представлены результаты минералогических исследований ксенолитов перидотитов из алмазоносной кимберлитовой трубки Комсомольская-Магнитная. По магнезиальности оливина можно выделить две группы ксенолитов перидотитов: группа 1 с «типичными» мантийными значениями Mg# (88.39-90.70) и группа 2 с высокодеплетированными составами Mg# (91.7-94.12). Наличие достаточно высокой пропорции гранатов алмазоносного гарцбургит-дунитового парагенезиса с крайне низким содержанием СаО (0.7 и 1.03 мас.%) наряду с высокой алмазоносностью кимберлитов трубки Комсомольская-Магнитная свидетельствует о низкой степени метасоматической переработки литосферного алмазоносного кля под данной трубкой.

**Ключевые слова:** оливин, гранат, мантийный ксенолит, перидотит, кимберлит

**Об авторах:**

<sup>1</sup> *Институт геологии и минералогии СО РАН, пр. Академика Коптюга 3, Новосибирск, 630090, Россия; [igor.yakovlev@igm.nsc.ru](mailto:igor.yakovlev@igm.nsc.ru)*

<sup>2</sup> *Novosibirsk State University, Novosibirsk 630090, Russia*

<sup>3</sup> *Australian Research Council Centre of Excellence for Core to Crust Fluid Systems/GEMOC, Department of Earth and Planetary Sciences, Macquarie University, Sydney, 2109, Australia*

<sup>4</sup> *Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, Misasa, Tottori 682-0193, Japan*

*I.V. Yakovlev, V.G. Malkovets, A.A. Gibsher*

**MINERALOGY OF OLIVINES AND GARNETS IN PERIDOTITE XENOLITES FROM KIMBERLITE PIPE KOMSOMOLSKAYA-MAGNITNAYA (UPPER MUNA FIELD, SIBERIAN CRATON)**

**Abstract.** *In this paper the results of mineralogical studies of peridotite xenoliths from the diamondiferous kimberlite pipe Komsomolskaya-Magnetic are presented. According to the magnesia of olivine, two groups of peridotite xenoliths can be distinguished: group 1 with "typical" mantle values Mg # (88.39-90.70) and group 2 with high-depleted Mg # compounds (91.7-94.12). The wide-spread presence of garnet from harzburgite-dunite paragenesis - with an extremely low CaO content (0.7 and 1.03 wt.%) and the high diamond content of the kimberlites in the Komsomolskaya-Magnetic pipe, indicates a low degree of metasomatic processing of the diamondiferous lithospheric mantle.*

**Keywords.** *olivine, garnet, mantle xenolith, peridotite, kimberlite*

Ксенолиты перидотитов из кимберлитов в настоящее время являются одним из главных источников информации о составе и процессах протекающих в литосферной мантии древних кратонов. Они представляют большой интерес, так как породы, захваченные кимберлитами, выносятся с разных уровней глубинности – от земной поверхности до уровня границы литосфера/астеносфера, т.е. около 230 км. В данной работе мы представляем результаты минералогических исследований ксенолитов перидотитов из кимберлитовой трубки Комсомольская-Магнитная.

В качестве объекта исследований выбрана среднепалеозойская высокоалмазоносная кимберлитовая трубка Комсомольская-Магнитная. Трубка является одним из месторождений в пределах Верхнемунского кимберлитового поля, расположенного в верховьях р. Муна в 180 км к северо-востоку от г. Удачный. Мощность литосферы в пределах Верхнемунского кимберлитового поля составляет 225 км, а мощность “алмазного окна” свыше 100 км [8]. В плане кимберлитовая трубка имеет форму овала с сужением посередине, что может свидетельствовать о двух подводящих каналах. Вмещающими породами служат известковистые образования верхнего кембрия. Контакты трубки с боковыми породами четкие, довольно крутые. В зоне эндоконтакта отмечается повышенная трещиноватость кимберлитов, а также их обогащенность ксеногенным материалом. Кимберлиты трубки содержат обильное количество разнообразных глубинных ксенолитов. Как правило, это небольшие (от 0.5 до 10 см) нодулы существенно оливинового состава, а также их гранатовые разновидности. В исследованной нами коллекции были описаны ксенолиты дунитов, гранатовых гарцбургитов и гранатовых лерцолитов.

Для определения химического состава зерна оливина и граната отбирались из ксенолитов механическим способом и монтировались в шашки с эпоксидной смолой. Химический состав пиропов, хромитов, ортопироксенов, клинопироксенов определяли методом EPMA Jeol JXA Superprobe 8230 в “ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН”, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева (Новосибирск). Состав оливина анализировали при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 300 нА по специальной методике, поз-

воляющей достигнуть точности 20–30 г/т (две стандартные ошибки) для Ni, Ca, Mn, Al, Ti, Cr и 0.02 мол. % для форстеритовой составляющей ( $Fo = [100Mg/(Mg + Fe)]$ ) в оливине [6]. Для выявления гомогенности химического состава ксенолитов из каждого образца отбиралось по пять зерен оливина. Всего было исследовано 330 зерен оливина из 66 образцов ксенолитов перidotитов. Химический состав гранатов определялся по стандартной методике.

Основным породообразующим минералом ксенолитов перidotитов является оливин. Исследование химического состава оливина предоставляет нам информацию как о степени частичного плавления литосферной мантии (повышение Mg#), так и о более поздних наложенных метасоматических процессах, которые наоборот понижают магнезиальность оливинов. Магнезиальность оливинов варьирует от 88.4 до 94.12%, при этом магнезиальность большинства (60%) исследуемых оливинов не превышает 92% и 30% оливинов имеют магнезиальность >93% (рис. 1.). Средняя магнезиальность оливинов составляет 91,87%, а медианное значение составляет 92.52%. Высокая разница значений свидетельствует о преобладании группы оливинов из высокодеплетированных ксенолитов. Содержание элементов-примесей в оливинах варьирует в следующих пределах (в мас. %): NiO 0.277–0.419 (среднее содержание  $\bar{x} = 0.362$ , медиана = 0,364), CaO 0.005–0.066 ( $\bar{x} = 0.030$ , медиана = 0.026), MnO 0.083–0.131 ( $\bar{x} = 0.102$ , медиана = 0,101), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.007–0.056 ( $\bar{x} = 0.029$ , медиана = 0.027), TiO<sub>2</sub> 0.001–0.04 ( $\bar{x} = 0.022$ , медиана = 0.023).

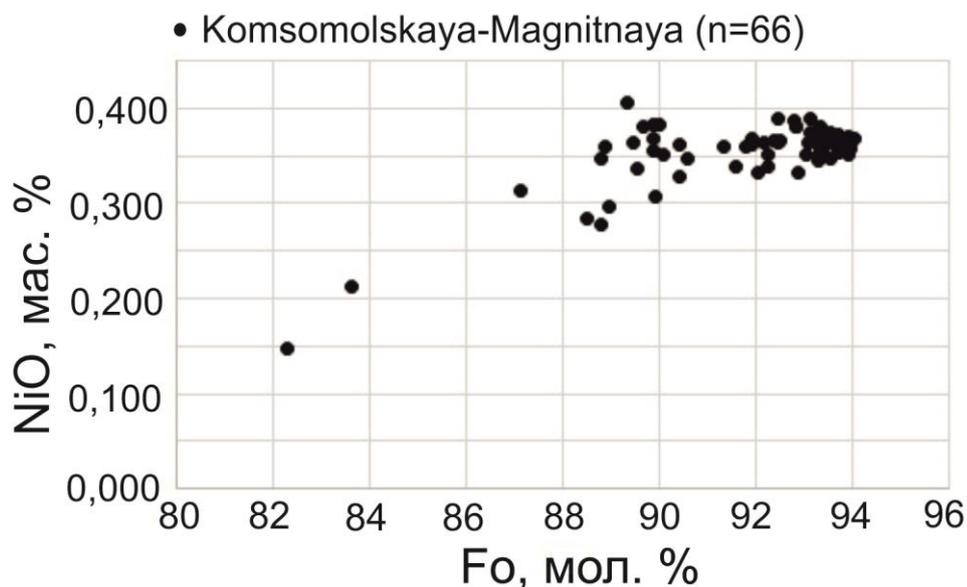


Рис. 1. Диаграмма Fo-NiO с вынесенными составами оливинов из ксенолитов кимберлитов

Таким образом, по магнезиальности оливина можно выделить две группы ксенолитов перidotитов: группа 1 с “типичными” мантийными значениями Mg# 88.39-90.70 и группа 2 с высокодеплетированными составами Mg# 91.7-94.12. Для оливинов из трех образцов обнаружены аномально низкие значения магнезиальности Mg# 82.19-83.58; мы предполагаем, что эти образцы относятся к серии глубинных мегакристов, имеющих магматическое происхождение. Ксенолиты группы 2 представлены преимущественно дунитами и гарцбургитами, тогда как ксенолиты группы 1 представлены гранатовыми лерцолитами. Пределы магнезиальности (Mg# 91,7-94,12) и среднее значение для оливинов группы 2 ( $\bar{x} = 92.96$ , медиана = 93.11) совпадает со значениями для оливинов из мегакристаллических перidotитов трубки Удачная ( $\bar{x} = 92.67$ , n=99; [1]) и для оливинов неопределенного парагенезиса из алмазов выборки для кимберлитов и лампроитов других регионов мира ( $\bar{x} = 92.9$ , n=607 [7]). Кимберлитовые трубки Комсомольская-Магнитная и Удачная имеют близкий возраст внедрения (~360 млн лет), но принадлежат различным террейнам в соответствии с тектонической схемой Ро-

зена (2006) [2]; трубка Удачная принадлежит Далдынскому террейну, а трубка Комсомольская-Магнитная внедрялась в пределах Мархинского террейна. Многие авторы считают, что эти террейны имели независимую историю формирования и, следовательно, их литосферная мантия также имеют независимую историю образования. Однако недавние геохронологические исследования цирконов из коровых ксенолитов и обломочных цирконов из кимберлитов обнаруживают близость тектонотермальной истории этих террейнов и ставят под сомнение необходимость выделения этих террейнов как независимых структурных единиц [4,5]. На основании близости химического состава оливинов высокодеплетированных групп мы предполагаем, что литосферная мантия под трубками Комсомольская-Магнитная и Удачная имеет схожий состав.

Химический состав гранатов был исследован в 36 ксенолитах. Гранаты относятся к гарцбургит-дунитовому (n=26) и лерцолитовому парагенезисам (n=10). Содержание главных элементов в пиропе гарцбургит-дунитового парагенезиса (мас.%): Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.84–13.53, CaO 0.66–3.46, TiO<sub>2</sub> 0.01–0.11, а в лерцолитовых: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.27–8.76, CaO 1.25–7.69, TiO<sub>2</sub> 0.01–1.10. Необходимо отметить достаточно высокий процент пиропов относящихся к алмазоносному гарцбургит-дунитовому парагенезису. В изученной нами коллекции пироповых перидотитов в поле гарцбургит-дунитового парагенезиса отсутствуют пиропы с содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 8.8 мас. %, тогда как среди пиропов-включений в алмазах и в ранее изученных пиропе мегакристаллических перидотитов из трубки Удачная минимальное содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~5 мас. % (Рис. 2.).

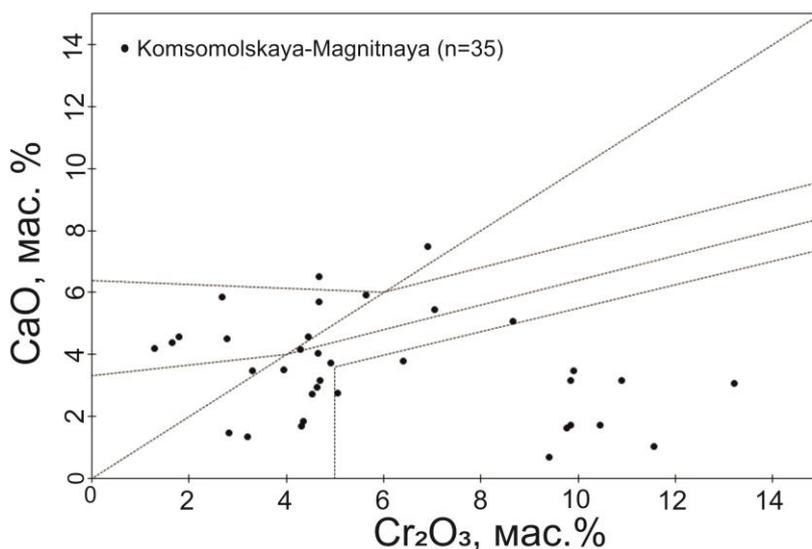


Рис. 2. Диаграмма CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с вынесенными составами пиропов из ксенолитов кимберлитов

Особо необходимо отметить наличие гранатов гарцбургит-дунитового парагенезиса с крайне низким содержанием CaO: 0.7 и 1.03 мас.%. Это свидетельствует о крайне истощенной природе их протолитов. Кроме того, это также свидетельствует о крайне низкой степени вторичных метасоматических процессов, которые приводят к замещению гранатов гарцбургит-дунитового парагенезиса – лерцолитовым парагенезисом [1,3].

Результаты проведенных минералогических исследований свидетельствуют о наличии блока высокодеплетированных пород в литосферной мантии под Верхнемунским кимберлитовым полем. Наличие достаточно высокой пропорции гранатов алмазоносного гарцбургит-дунитового парагенезиса наряду с высокой алмазоносностью кимберлитов трубки Комсомольская-Магнитная свидетельствует о низкой степени метасоматической переработки литосферного алмазоносного кила. Эти характеристики свидетельствуют о близости химического

состава литосферных перидотитов с перидотитами под трубкой Удачная (Далдынский террейн).

*Данная работа была выполнена в рамках государственного задания (проект № 0330-2016-0006), при поддержке гранта РФФИ №16-05-01052.*

### Библиографический список

1. Похиленко Л.Н., Мальковец В.Г., Кузьмин Д.В., Похиленко Н.П., 2014. Новые данные по минералогии мегакристаллических пироповых перидотитов из кимберлитовой трубки Удачная, Сибирский кратон, Якутская алмазоносная провинция // Доклады РАН, т. 454, № 5, стр. 583-589.
2. Розен О.М., Манаков А.В., Зинчук, Н.Н. Сибирский кратон: формирование, алмазоносность. // Науч. ред. С. И. Митюхин, Научный Мир, Москва, 2006, 212 с.
3. Malkovets V.G., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Wood B.J. Diamond, subcalcic garnet, and mantle metasomatism: kimberlite sampling patterns define the link // *Geology*. 2007. V. 35. P.339–342.
4. Shatsky, V.S., Malkovets, V.G., Belousova, E.A., Tretiakova, I.G., Griffin, W.L., Ragozin, A.L., Gibsher, A.A., O'Reilly, S.Y., 2016. Tectonothermal evolution of the continental crust beneath the Yakutian diamondiferous province (Siberian craton): U-Pb and Hf isotopic evidence on zircons from crustal xenoliths of kimberlite pipes. // *Precamb. Res.* 282, 1–20.
5. Shatsky V.S., Malkovets V.G., Belousova E.A., Tretiakova I.G., Griffin W.L., Ragozin A.L., Wang Q., Gibsher A.A., O'Reilly S.Y., 2018. Multi-stage modification of Paleoproterozoic crust beneath the Anabar tectonic province (Siberian craton) // *Precambrian Research*, v. 305, pp. 125-144.
6. Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Kuzmin, D.V., et al., 2007. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. // *Science* 316, 412–417.
7. Stachel, T., Harris, J.W., 2008. The origin of cratonic diamonds—constraints from mineral inclusions. *Ore Geology Reviews* 34, 5–32.
8. Ziberna, L., Nimis, P., Kuzmin, D., Malkovets, V.G., 2016. Error sources in singleclinopyroxene thermobarometry and a mantle geotherm for the Novinka kimberlite, Yakutia. *Am. Mineral.* 101:2222–2232. <http://dx.doi.org/10.2138/am-2016-5540>.

