



**Конференция  
молодых ученых - 2006**

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ГЕОХИМИИ**

Иркутск – 2006

---



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ им. А. П. ВИНОГРАДОВА

# СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

*Материалы научной конференции  
(15-17 мая 2006 г.)*

Иркутск  
Издательство Института географии СО РАН  
2006

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

**Современные проблемы геохимии:** Материалы конференции молодых ученых. – Иркутск: Издательство Института географии СО РАН, 2006. – 103 с.

Сборник тезисов содержит основные результаты научных исследований студентов, аспирантов и молодых ученых, обсужденные на конференции "Современные проблемы геохимии", прошедшей в Институте геохимии 15-17 мая 2006 г. Представленные доклады охватывают четыре направления: геолого-геохимические исследования магматических и метаморфических пород, аналитические методы в геологии, экологическая и экспериментальная геохимия.

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

*Редакционная коллегия:*

к.г.-м.н. А.А. Воронцов (ответственный редактор), к.г.-м.н. Ю.Н. Удодов,  
к.г.-м.н. В.М. Макагон, к.г.-м.н. С.И. Костровицкий, д.г.-м.н. Н.В. Владыкин,  
к.г.-м.н. М.Э. Казимировский, к.г.-м.н. А.Б. Перепелов, д.г.-м.н. В.Д. Козлов,  
д.ф.-м.н. В.И. Меньшиков, д.г.-м.н. А.Я. Медведев, к.г.-м.н. Г.В. Калмычков,  
д.х.н. Л.Л. Петров, к.х.н. Павлова Л.А., к.г.-м.н. А.В. Горегляд,  
к.г.-м.н. А.Н. Сапожников, к.г.-м.н. Н.В. Алымова,  
Г.А. Черкашина (зав.библиотекой), Г.Г. Неустроева (ведущий библиотекарь),  
аспирант Р.В. Оглоблин (секретарь).

## ВВЕДЕНИЕ

Конференция молодых научных сотрудников "Современные проблемы геохимии", прошедшая в Институте геохимии СО РАН 15-17 мая 2006 г., продолжила традиции научных сессий молодых ученых, проводившихся Институтом в 1998, 2000, 2002, 2004 годах. Научная программа конференции включала слушание и обсуждение докладов, в которых изложены результаты исследований, отражающие 4 направления научно-исследовательских работ Института в целом.

Наиболее представительным и объемным является раздел "Геохимия магматических, метаморфических и осадочных пород". В нем представлены 10 докладов, затрагивающие проблемы происхождения и эволюции породных и минеральных ассоциаций земной коры и мантии. Это традиционное для Института направление, начиная с момента его образования. С 1996 года по настоящее время оно объединяется тематикой одной из "Ведущих научных школ России" - "Химическая геодинамика эндогенных геологических процессов", руководителем которой является директор Института, академик РАН М.И. Кузьмин. Большинство молодых ученых – участники этой школы.

Раздел "Геохимия окружающей среды" включает 5 докладов, в которых обсуждаются проблемы форм нахождения элементов в природных экосистемах. Раздел отражает сравнительно новое направление для Института, которое бурно развивается и носит интеграционный характер.

Третий раздел – "Экспериментальная геохимия" объединяет 4 доклада, тематика которых также связана с традиционным направлением работ Института и затрагивает вопросы синтеза новых минералов и физико-химических условий формирования минеральных парагенезисов.

Наконец, статьи завершающего раздела - "Аналитические методы в геохимии" (3 доклада) отражают последние достижения в области разработки и совершенствования аналитических методов исследований. Это направление является одним из приоритетных в Институте, поскольку лежит в основе геохимии - науки, изучающей поведение химических элементов в геологических процессах.

*Ответственный редактор,  
к.г.-м.н. А.А. Воронцов*

# ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ, МЕТАМОРФИЧЕСКИХ И ОСАДОЧНЫХ

## ПОРОД

### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ИЛЬМЕНИТСОДЕРЖАЩИХ МАНТИЙНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБОК ЯКУТСКОЙ ПРОВИНЦИИ

Н.В. Алымова<sup>1</sup>, С.И. Костровицкий<sup>1</sup>, Л.В. Соловьева<sup>2</sup>, Л.Ф. Суворова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

<sup>2</sup>*Институт земной коры СО РАН, Иркутск*

В кимберлитовых породах Якутской алмазоносной провинции ильменитсодержащие ксенолиты встречаются чрезвычайно редко. Большинство ранее проведенных исследований основывались на описании их отдельных находок (Гаранин, 1984; Пономаренко, 1979; Похиленко, 1976).

В данной работе была изучена представительная коллекция (более 50) ильменитовых ксенолитов из алмазоносных трубок Мир (Малоботуобинское поле), Удачная, Дальняя (Далдынское поле) и неалмазоносных трубок Обнаженная, Слюдянка, Поисковая, Ноябрьская (Куойкское поле), образующих широкий спектр петрографических разновидностей: дуниты, гарцбургиты, верлиты, лерцолиты, пироксениты, эклогиты, вебстериты, глиммериты.

По структурным и минералого-петрографическим особенностям изученные ильменитсодержащие породы коллекции условно были разделены на три группы: I) Мелкозернистые Phl-Ilm-Gar ортопироксениты с панидиоморфнозернистой и директивной структурами. Модальный минеральный состав этих пород:  $\text{Gar}_{5-10} + \text{Срх}_{3-7} + \text{Орх}_{50-60} + \text{Phl}_{3-5} + \text{Ilm}_{20-25}$ ; II) Phl-Ilm вебстериты, Ol вебстериты, лерцолиты с гранатом и без граната. Тип структуры – гранобластовый. Характерны широкие вариации минерального состава:  $\text{Gar}_{0-40} + \text{Срх}_{5-25} + \text{Орх}_{25-60} + \text{Phl}_{5-25} + \text{Ilm}_{5-40} + \text{Ol}_{10-60}$ ; III) Катаклазированные Phl-Ilm, Ilm-Gar ортопироксениты из трубок Слюдянка и Поисковая, катаклазированные Ilm-Gar лерцолиты из трубки Удачная. Модальный состав:  $\text{Gar}_{5-7} + \text{Срх}_{10-15} + \text{Орх}_{40-60} + \text{Phl}_{10-20} + \text{Ilm}_{10-15}$ . Ниже приведено краткое описание основных особенностей химического состава породообразующих минералов и дана оценка P-T условий их кристаллизации.

---

Принятые сокращения:

Gar – гранат, Срх – клинопироксен, Орх – ортопироксен, Phl – флогопит, Ilm – пикроильменит, Ol – оливин.

**Оливин** характеризуется относительно высокой железистостью, среднее содержание фаялитового минала составляет 13,8 % и варьирует в пределах 9,3-18 %. Глубинные ксенолиты без ильменита содержат высокомагнезиальный оливин с 6 – 12 % Fa.

**Гранат** имеет характерную оранжево-красную окраску. Морфология разнообразна: от субидиоморфных, округлых мелких внутри других минералов или отдельных зерен до зерен совершенно неправильной формы в сростании с пикроильменитом. Гранат характеризуется высокой концентрацией  $\Sigma$  FeO (от 10-12 до 18,32 мас. %)

и широкими вариациями содержания других оксидов (0,12-1,44 мас. %  $TiO_2$ ; 0,19-6,55 мас. %  $Cr_2O_3$ ). Минеральный состав минерала:  $Pyr_{29.8-73.1} Alm_{15.3-49.6} Spess_{0-2.0} Gross_{0-22.6} Andr_{0.2-6.0} Uvar_{0-14}$ . Фигуративные точки состава гранатов на графике CaO- $Cr_2O_3$  (Соболев, 1974) сосредоточены, в основном, в области лерцолитового тренда (рис. 1).

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, мас. %

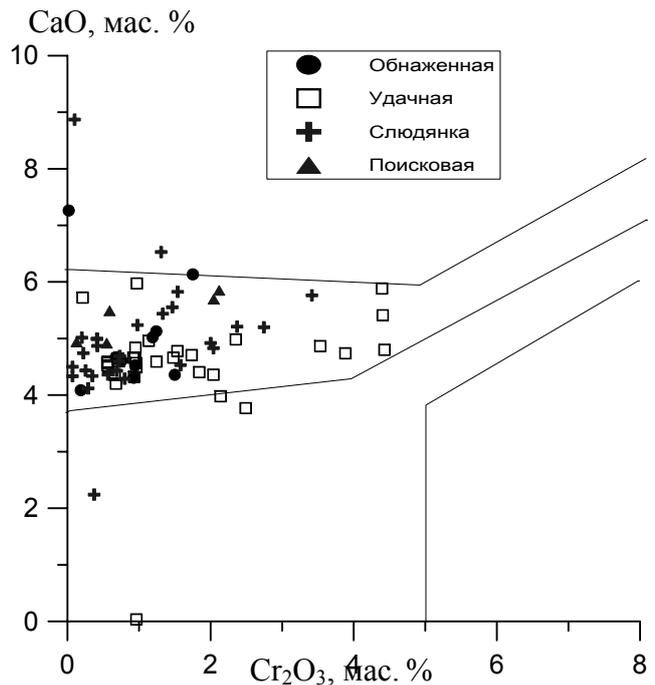
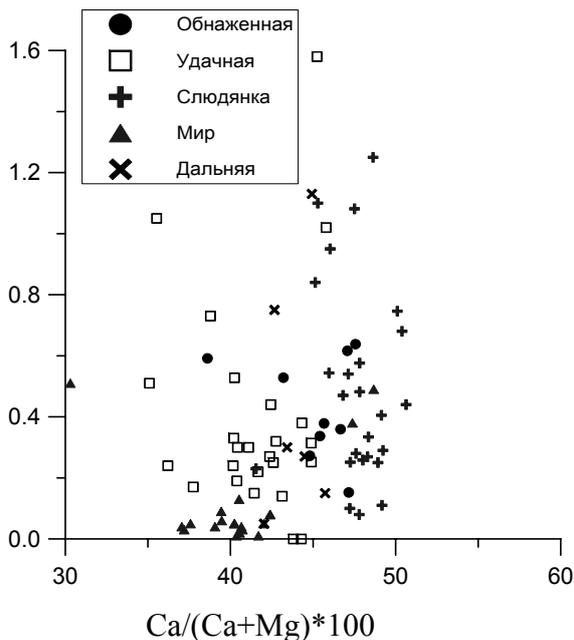


Рис. 1. График зависимости  $Cr_2O_3$  и CaO в гранатах из ильменитсодержащих ксенолитов.

**Клинопироксены** представлены субкальциевыми диопсидами, диопсидами, низкохромистыми диопсидами и характеризуются повышенным содержанием FeO (2,77-6,12 мас. %),  $TiO_2$  (0,19–1,06 мас. %) и относительно низким содержанием  $Cr_2O_3$  (0,15-1,10 мас. %), широкими вариациями  $Ca/(Ca+Mg)*100$  и  $Mg/(Mg+Fe)*100$  (35,53-48,02 % и 82,01-95,61 % соответственно).

Рис. 2. График зависимости  $Cr_2O_3$  и  $Ca/(Ca+Mg)*100$  в клинопироксенах из ильменитсодержащих ксенолитов.

Клинопироксены из ксенолитов отдельных трубок демонстрируют контрастные различия по составу (рис. 2). Так, минерал из трубки Мир характеризуется минимальным содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (до 0,2 мас. %), минимальной магниальностью (до 86 %) и очень низким коэффициентом кальциевости (36-43 %). Клинопироксены из трубки Слюдянка отличаются максимальной кальциевостью (45-50 %), из трубки Обнаженная – относительно низким содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (в основном, до 0,5 мас. %) и повышенной кальциевостью (43-48 %), из трубки Удачная - относительно низкой кальциевостью (35-45 %) и широкой вариацией содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

**Ортопироксены** представлены энстатитами, титанистыми энстатитами, высокотитанистыми бронзитами и характеризуются следующими вариациями основных оксидов:  $\text{TiO}_2$  (0,07-0,63 мас. %),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,01-0,36 мас. %),  $\text{CaO}$  (0,3-1,47 мас. %),  $\text{Na}_2\text{O}_3$  (0,01-0,68 мас. %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,29-4,52 мас. %). Ортопироксены из разных трубок демонстрируют контрастные различия по глиноземистости (рис. 3). Так, ортопироксены из трубки Слюдянка характеризуются как минимальными содержаниями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,29 мас. %), так и более высокими – до 3,07 мас. %.

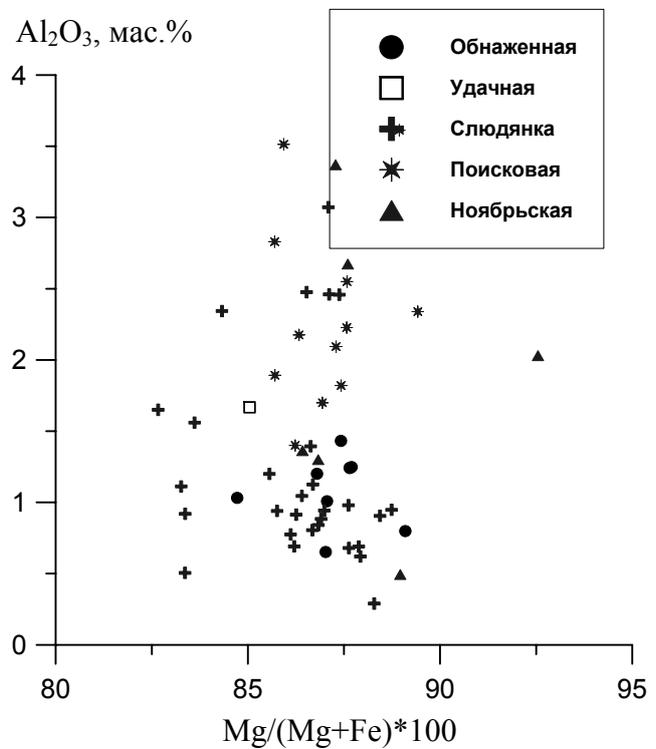


Рис. 3. График зависимости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}) \cdot 100$  в ортопироксенах из ильменитсодержащих ксенолитов.

**Пикроильменит** встречается в виде равномерно рассеянной вкрапленности мелких идиоморфных

зерен или неправильных прожилков. Ксенолиты из трубки Обнаженная отличаются очень низким содержанием минерала (от единичных зерен до 3-5 %), в то время как в мантийных ксенолитах трубок Слюдянка и Поисковая его содержание достигает 30-35 %.

Пикроильменит характеризуется довольно широкими вариациями содержания  $\text{TiO}_2$  (43,30-57,32 мас. %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,00-2,09 мас. %),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,32-5,28 мас. %),  $\text{MgO}$  (5,42-15,22 мас. %),  $\text{FeO}$  (26,86-56,69 мас. %),  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}) \cdot 100$  (26,31-49,01).

Приведенная характеристика состава главных минералов из ильменитсодержащих ксенолитов свидетельствует об их соответствии единому высокожелезистому, высокотитанистому парагенезису и, в основном, о равновесности их кристаллизации. Как видно из графика (рис. 5) и гранаты, и клинопироксены из ксенолитов разных трубок демонстрируют один и тот же тип распределения редкоземельных элементов, указывающий на их магматическое происхождение. Особенностью силикатов ильменитсодержащих пород является наличие минимума Eu, не характерного для граната и клинопироксена из других мантийных парагенезисов. Природа низкого содержания Eu не ясна, возможно, это связано с особыми условиями кристаллизации ильменитсодержащих пород.

**Минерал/хондрит**

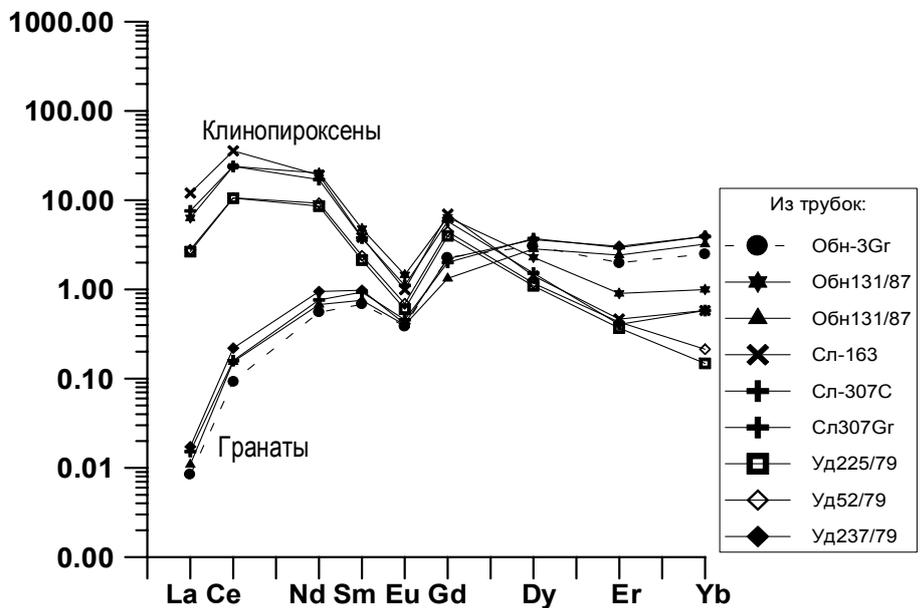


Рис. 5. График распределения редкоземельных элементов в гранатах и клинопироксенах из ильменитсодержащих ксенолитов. Данные были получены методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) в Институте микроэлектроники РАН, г. Ярославль.

На основе представительной базы данных химического состава минералов ильменитсодержащих ксенолитов были рассчитаны P-T-условия образования этих пород.

Для оценки температуры и давления использовались геотермобарометры: Brey & Kohler (1990); Krogh (1988), Nickel & Green (1985), Mercier (1980). Оценка P-T условий кристаллизации (рис. 6) указывает на широкий диапазон температур и давлений кристаллизации минералов.

Относительно низкотемпературными и низкобарными условиями кристаллизации отличаются ксенолиты из трубок северных полей Слюдянка и Обнаженная. Из трубки Поисковая ксенолиты оказались более

высокотемпературными. В трубке Удачная по P-T характеристикам ильменитовые ксенолиты попадают в высокобарную область.

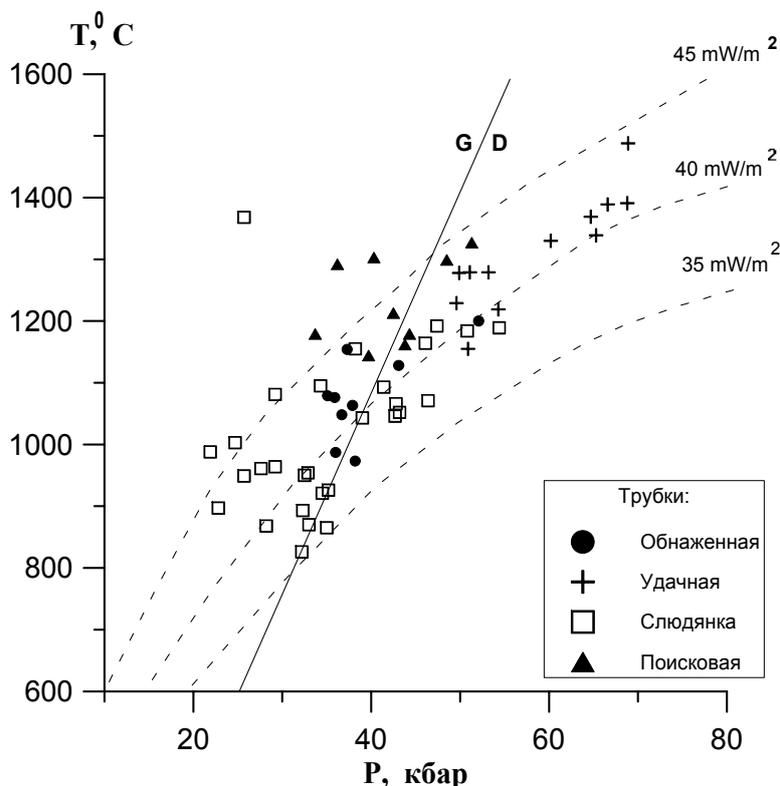


Рис. 6. P-T диаграмма кристаллизации ильменитовых ксенолитов.

Результаты:

1. Распространенность ильменитсодержащих ксенолитов в кимберлитах северных полей выше, чем в трубках южных.

2. Ильменитсодержащие парагенезисы в сравнении с безильменитовыми характеризуются четкими индивидуальными особенностями состава (высокой железистостью, относительно низкими содержаниями  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и значительными содержаниями  $\text{TiO}_2$ ).

3. Ильменитсодержащие мантийные парагенезисы в каждой трубке различаются по P-T-условиям кристаллизации.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 06-05-64981.*

#### Литература

Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Сошкина Л.Т. Ильменит из кимберлитов. - М.: МГУ, 1984. - 240 с.

Пономаренко А.И. Первая находка гранат-ильменитового перидотита с алмазами из кимберлитовой трубки «Мир» // Доклады АН СССР.-1977.-Т. 235, №4.-С. 914-917.

Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Соболев В.С., Лаврентьев Ю.П. Ксенолит алмазного ильменит-пиропового лерцолита из кимберлитовой трубки «Удачная» // Доклады АН СССР.-1976.-Т. 231, № 2.-С. 438-441.

# ЭВОЛЮЦИЯ МАГМАТИЗМА ХАМБИНСКОГО ГРАБЕНА НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ Rb-Sr И K-AR ИССЛЕДОВАНИЙ

С.В. Андрющенко

Институт геохимии СО РАН, Иркутск

Территория Западного Забайкалья на протяжении мезозоя неоднократно вовлекалась в процессы рифтогенеза. В раннем мезозое в ее пределах была сформирована система грабенов, выполненных поздне триасовыми-раннеюрскими бимодальными вулканическими толщами цаган-хуртейской серии и трассируемых массивами щелочных гранитов куналейского комплекса. В позднем мезозое в целом согласно со структурным планом этой системы грабенов возникла новая рифтовая система, развивавшаяся вплоть до позднего кайнозоя, благодаря чему ее грабены и горсты хорошо выражены в современном рельефе. Развитие поздне мезозойской эпохи рифтогенеза началось с формирования бимодальной базальт-трахиандезитобазальт-трахидацит-трахириолит-комендитовой вулканической ассоциации, выделяемой как ичетуйская свита. Ярким примером тому является Хамбинское вулканическое поле, одно из крупнейших в регионе.

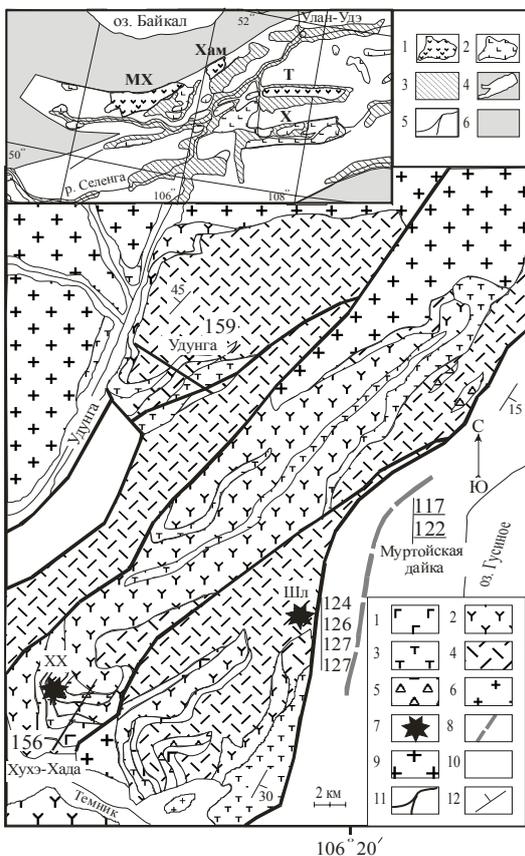


Рис. 1. Схема геологического строения Хамбинского вулканического поля.

Поздне мезозойские магматические породы: 1 - трахибазальты, 2 – трахиандезитобазальты и трахиандезиты, 3 - трахиты, 4 - трахириодациты, трахириолиты и комендиты, 5 - лавобрекчии кислого состава, 6 - субщелочные микрограниты, 7 - палеовулканы (XX - Хухе-Хадинский, Шл – Шалугинский), 8 - эссекситы Мургойской дайки, 9 - домезозойские гранитоиды, 10 - раннемеловые и четвертичные отложения, 11 - разломы, 12 - элементы залегания.

Цифрами обозначены места опробования и возраст (млн. лет) пород магматических ассоциаций. Подчеркнутые цифры – возраст (млн. лет) пород.

На врезке показаны западный и центральный фрагменты поздне мезозойской-кайнозойской Западно-Забайкальской рифтовой области.

1 - позднеюрские вулканы, 2 - раннемеловые и кайнозойские вулканы, 3 - мезо-кайнозойские терригенные отложения, 4 - границы Западно-Забайкальской рифтовой области, 5 – разломы, 6 - обрамление Западно-Забайкальской рифтовой области.

Буквами обозначены грабены: Мх – Малохамардабанский, Хам – Хамбинский, Т – Тугнуйский, Х – Хилокский.

Хамбинское вулканическое поле (рис. 1) протягивается в север - северо-восточном направлении на расстояние более 40 км и связано с одноименным хребтом, которое служит западным горстовым обрамлением позднемеловой Гусиноозерской впадины. В его пределах широко распространены субщелочные и щелочные вулканические ассоциации пород с участием трахибазальтов, трахиандезитобазальтов, фонолитов, эссекситов, трахитов, трахириолитов, трахидацитов и комендитов. Нами были получены К-Аг и Rb-Sr данные о возрастных рубежах магматической деятельности в пределах лавового поля, которые в совокупности с опубликованными результатами Rb-Sr датирования эссекситов Муртойской (Гусиноозерской) дайки (Литвиновский, 1989) в настоящее время позволяют выделить в истории развития вулканического поля три магматических этапа в возрастном интервале около 40 млн. лет (между 159 и 117 млн. лет).

*Позднеюрский этап* отвечает времени образования мощных (до 1000 м) вулканических толщ, которые прослеживаются практически непрерывно по всей площади грабена в виде серий лавовых потоков и экструзивных тел трахитов, трахидацитов, в меньшей степени щелочных трахириодацитов и пантеллеритов. Менее широко распространены породы основного и среднего составов. Эти толщи залегают на палеозойских гранитоидах, перекрываются раннемеловыми осадками и дислоцированы в виде крупной антиклинали с углами падения пород на крыльях до  $30^{\circ}$ . В ядре этой структуры, которое совпадает с осевой зоной грабена, вскрываются экструзивные тела преимущественно крупнопорфировых трахириодацитов и трахитов.

Для определения возраста толщи изохронным Rb-Sr методом были изучены две коллекции проб, одна из которых характеризует южный (участок Хухэ-Хада), а другая - северо-восточный (участок Удунга) фланги Хамбинского вулканического поля. В координатах  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  -  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  совокупность полученных данных для пород участка Хухэ-Хада образует линию регрессии, наклон которой отвечает возрасту  $155,6 \pm 2,5$  млн. лет при первичном отношении  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0,70575 \pm 0,00015$  и СКВО=2,28. Распределение изотопных составов пород участка Удунга соответствует возрасту  $159,1 \pm 2,7$  млн. лет,  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0,70534 \pm 0,00031$  и СКВО=2,66. Обе датировки с учетом погрешностей практически совпадают друг с другом, а также с К-Аг возрастом трахиандезитобазальта из разреза вулканической толщи на участке Хухэ-Хада ( $156,4 \pm 4,7$ ). Полученные оценки согласуются с временем образования вулканических пород ичетуйской свиты, возраст формирования которой в пределах Западно-

Забайкальской рифтовой области укладывается в диапазон 146-167 млн. лет. Отметим, что для построения изохронных зависимостей нами были использованы не только калийные породы, но также породы основного состава (рис. 2).

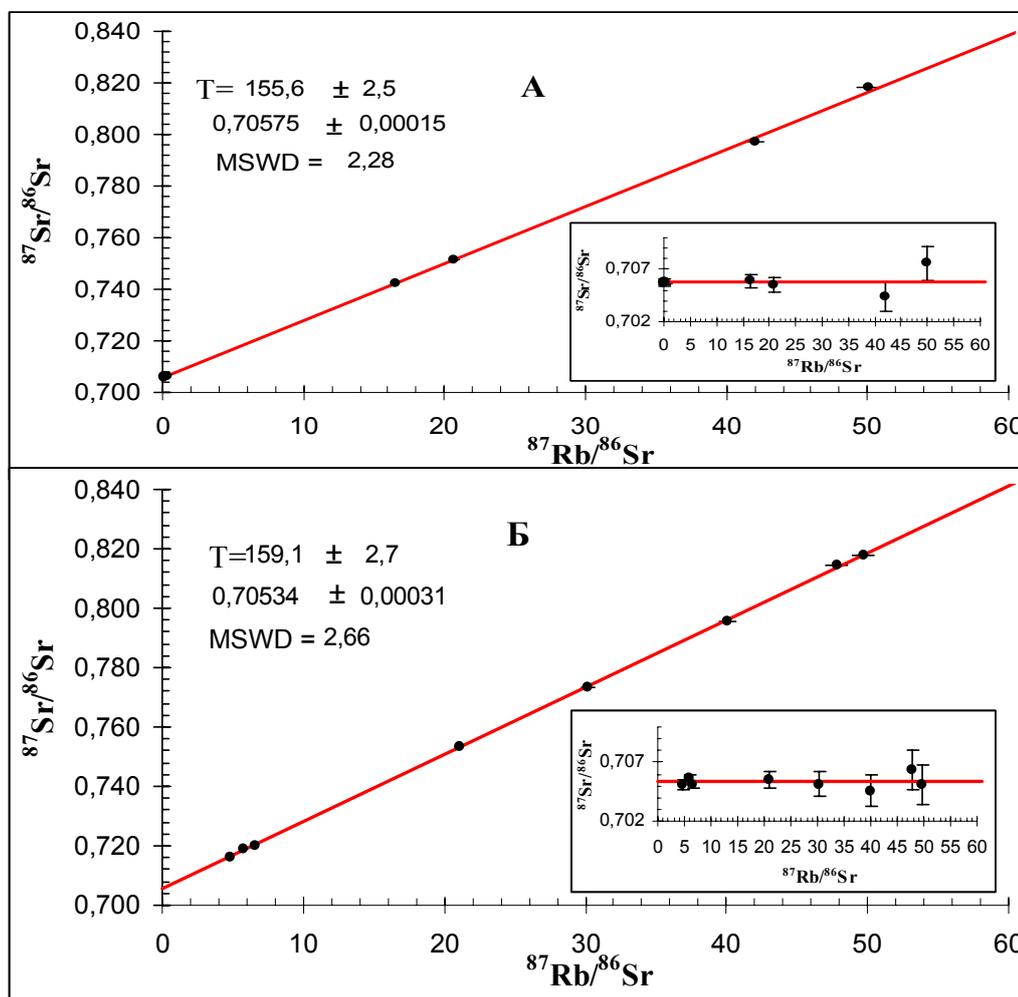


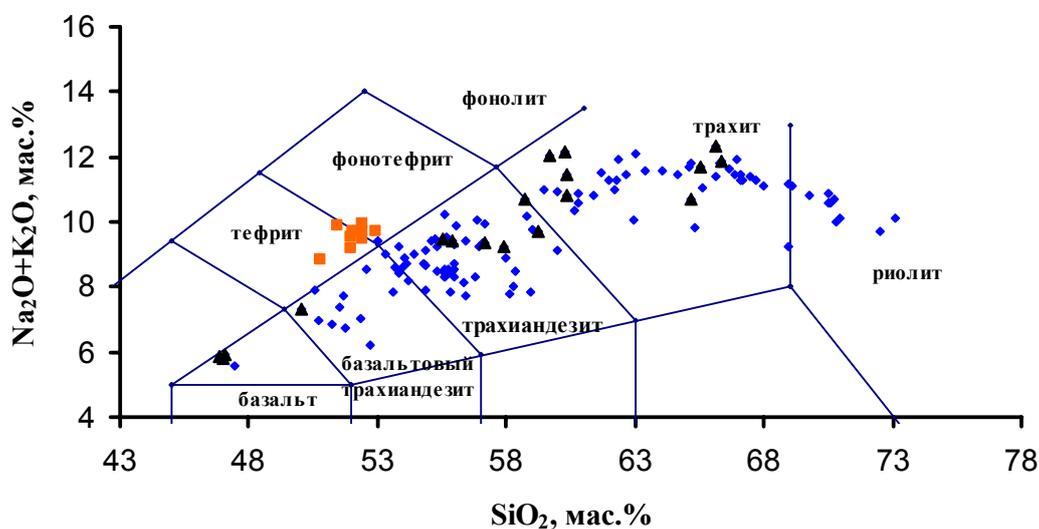
Рис. 2 . Результаты Rb-Sr датирования пород (А) - Хухэ-Хадинского (Б) – Удунгинского участков Хамбинского лавового поля, полученные в ИГХ СО РАН.

Этап середины раннего мела представлен, по крайней мере, двумя - Шалутинским и Хухэ-Хадинским палеовулканами, в строении которых участвуют щелочные породы. Примером может служить Шалутинский палеовулкан, расположенный на восточном крыле Хамбинского грабена. В его строении выделяются субвулканическая и вулканическая фации пород. Породы субвулканической фации образуют в центральной части палеовулкана два линзообразных экструзивных тела общей площадью около 2,5 км<sup>2</sup>, которые сложены мелкозернистыми серыми биотитовыми трахитами и трахидацитами. В краевых частях экструзивного тела наблюдаются лавобрекчии, бомбовые и лапиллиевые туфы средне-основного состава, а также небольшие (около 5x10 м.) линзы

трахитовых стекол. Вулканическая фация представлена покровами голубовато-серых пористых тефритов и фонотефритов, полого погружающихся (10-20<sup>0</sup>) в сторону Гусиноозерской впадины. Общая мощность лавовой серии не превышает 30 метров.

Радиологический К-Аг возраст для пород Шалутинского вулкана определен в диапазоне 124-127,9 млн. лет.

Этап конца раннего мела соответствует времени образования Муртойской дайки эссекситов, вытянутой в северо-восточном направлении параллельно простиранию грабена на 6-7 км в виде гребня высотой до 25-30 метров. Мощность дайки колеблется от 4-6 м до 12-15 м, падение юго-восточное – 70-80<sup>0</sup>. На юго-восточном и северо-восточном окончаниях дайки фиксируются серии из 3-4 субпараллельных или разветвляющихся даек-сателлитов мощностью от 0,5 до 5 метров, сложенных мелкозернистыми эссекситами. Дайка имеет сложное внутреннее строение, определяемое, по меньшей мере, тремя фазами внедрения щелочных расплавов. По данным Б.А. Литвиновского Rb-Sr изохронный возраст эссекситов отвечает 117 ± 6 млн. лет, (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)<sub>0</sub>=0,70537 ± 0,00017, К-Аг возраст биотита из эссекситов равен 122 млн. лет.



◆ 1) Хамбинское лавовое поле ▲ 2) Шалутинский вулкан ■ 3) Муртойская дайка

Таким образом, полученные данные в совокупности с установленными геологическими соотношениями позволяют проследить этапы формирования вулканического поля Хамбинского хребта. Первый этап (156-159 млн. лет) характеризовался интенсивным магматизмом, который, судя по большой мощности вулканических толщ протекал в пределах относительно узкого трога или грабена.

Характер магматизма определяли одновременные излияния трахибазальтов, трахиандезитобазальтов, трахидацитов, трахириолитов и комендитов, в результате которых была сформирована толща контрастного строения, близкая по строению и составу пород к толщам ичетуйской свиты Мало-Хамардабанского и Тугнуйского грабенов, расположенных соответственно к востоку и западу от Хамбинского грабена. Более молодые (раннемеловые) этапы вулканизма проявились за пределами грабена вблизи его современной юго-восточной границы с новообразованной в раннем мелу Гусиноозерской впадиной. В первый из этих этапов в интервале 124-128 млн. лет возникли локально распространенные вулканические постройки центрального типа, сложенные тефритами, фонолитами, щелочными трахитами, их туфами и лавобрекчиями. Наиболее поздний импульс магматизма (122-117 млн. лет) выражен протяженной Муртойской дайкой эссекситов.

Закономерности развития, подобные установленным для Хамбинского лавового поля и выраженные многоэтапностью вулканизма и сменой ранних дифференцированных серий пород более поздними ассоциациями существенно основных пород повышенной щелочности, наблюдаются и в других участках позднемезозойской рифтовой зоны. В этом отношении рассмотренное нами поле практически ничем не отличается от других ее фрагментов, что позволяет рассматривать его как элемент структуры последней, связывающей Мало-Хамардабанский и Хилокско-Тугнуйский сегменты рифтовой зоны. Это позволяет установить принципиально новые закономерности формирования структуры позднемезозойской рифтовой зоны на ранних стадиях ее развития, которые ранее не отмечались.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 04-05-64279), при финансовой поддержке Лаврентьевского конкурса (проект №120).*

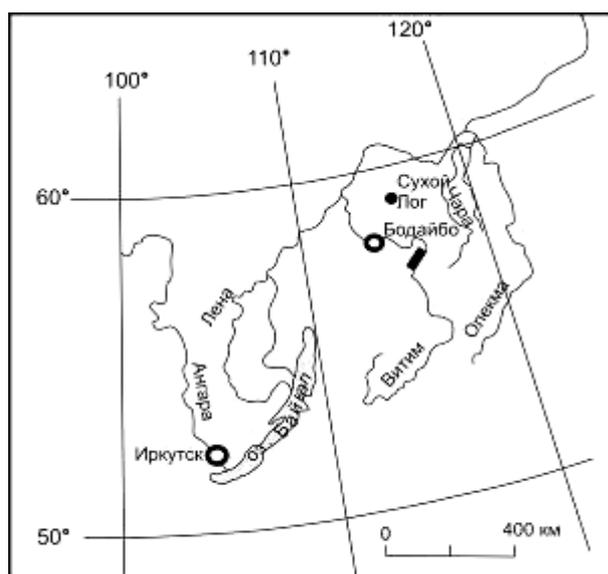
#### *Литература*

*Литвиновский Б.А., Посохов В.Ф., Шадаев М.Г., Шалагин В.Л. Новые данные о возрасте раннемеловых вулканитов Западного Забайкалья (Rb-Sr и K-Ar даты) // Доклады АН СССР.-1989.-Т. 308, № 4.-С. 946-949.*

## ГЕОХИМИЯ ПОРОД СТРУКТУРНО-ВЕЩЕСТВЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ РИФЕЯ В ЗОНЕ СЮЛЬБАНСКОГО РАЗЛОМА (МУЙСКИЙ РАЙОН)

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

Исследования проводились на Уряхской площади в Муйской структурно-формационной зоне Байкальской горной области (рис.1) на территории развития рифейских толщ в зоне долгоживущего Сюльбанского разлома, где фиксируется тектонический контакт вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород келянского островодужного комплекса и мелководных шельфовых углеродсодержащих терригенно-карбонатных отложений делюн-уранской серии. В последние годы на данной площади выявлено большое количество месторождений и рудопроявлений Au, таких как Каралон, Каменный, Барачный, Ветвистый и т.д. Предполагается, что формирование вышеуказанных объектов произошло в период тектоно-



▬ - Уряхская площадь

Рис.1. Географическое положение уряхской площади.

магматической активизации среднего – верхнего палеозоя.

Целью данной работы является выяснение геохимических особенностей пород основных структурно-вещественных комплексов уряхской площади: углеродсодержащих осадочных пород делюн-уранской серии, осадочно-вулканогенной келянской толщи и золотоносных метасоматитов зоны Сюльбанского разлома.

Нами было проведено детальное изучение площади по левобережью реки Витим, находящейся напротив междуречья Нижнего и Верхнего Уряхов. Изучаемый разрез представлен комплексом осадочных отложений рифея (снизу вверх): данинской, усть-урыхской, урыхской и водораздельной свитами, а так же вулканогенно-осадочными породами келянской свиты. Породы претерпели значительные тектонические деформации: складкообразование (до запрокинутых

складок), будинаж, разрывные нарушения.

Породы уряхской и усть-уряхской свит представлены переслаивающимися черными сланцами и карбонатными породами, преобразованными в условиях зеленосланцевой фации регионального метаморфизма. Преобладают филлитовидные углеродистые микросланцы кварц-серицитового состава. Идентичность петрографической и геохимической характеристик отложений позволяет рассматривать их вместе. Фоновое содержание Au и Ag в отложениях свит не достигает кларка (см. табл.1). Наблюдаются ассоциации коррелирующих между собой элементов:

- породная -  $[Al, V, Ti, Cr, Mo, Zr]^{+0.8} Fe, Ba, Na, Be]^{+0.7} K, Ni, Co]^{+0.6}$
- рудная -  $[Au, As]^{+0.8} Si]^{+0.6} Co]^{+0.4}$

Таблица 1

**Содержание петрогенных (%) и редких (г/т) элементов в породах**

пробы	водораздельная свита (7)	уряхская, усть-уряхская свиты (16)	келянская свита (5)	зоны минерализации	
				м-е Ветвистый (22)	усть-уряхская св. (5)
SiO <sub>2</sub>	46,82	63,32	67,35	66,43	60,69
TiO <sub>2</sub>	1,34	1,02	0,60	0,550	0,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,49	19,84	13,17	13,82	16,34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,31	1,34	5,22	4,75	2,93
MnO	0,150	0,005	0,06	0,034	0,015
MgO	5,77	0,91	2,12	1,77	0,329
CaO	2,88	1,15	2,42	3,05	0,91
Na <sub>2</sub> O	1,16	1,87	2,69	1,308	7,71
K <sub>2</sub> O	2,43	4,28	2,44	3,76	0,93
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,099	0,16	0,11	0,118
Ba+Ce	0,059	0,163	0,07	0,046	0,045
п.п.п.	7,94	5,9	3,47	4,15	9,04
Σ	99,49	99,89	99,77	99,78	99,87
Sr	140	400	200	140	170
Zr	240	280	300	150	230
V	340	230	80	100	100
Cr	330	220	50	16	80
Co	49	13	20	13,7	16,5
As	7	15	5	25	287
Ni	81.4	29	18	24.6	19
Zn	190	60	50	43	30
Au	0,004	0,0003	0,031	2,3583	0,011
Ag	0,045	0,064	0,009	0,7483	0,501

Отложения усть-уряхской свиты расположены ближе к зоне Сюльбанского разлома и претерпели более сильные изменения в сравнении с уряхской свитой.

Рудная минерализация усть-уряхской свиты проявлена в зонах максимальных дислокаций и представлена маломощными интервалами (до 10 – 15 м) окварцевания и сульфидизации. Породы в зоне минерализации обогащены Au до 0,01 г/т, Ag 0.5 г/т. Вторичный кварц образует гнезда и тонкие прожилки и встречается в виде отдельных зерен. В породах отмечаются вкрапленность пирита, часто лимонитизированного и гематитизированного, линзы и зерна пирротина и прослойки пирит-пирротинового состава, которые залегают согласно со сланцеватостью (рис.2).

Отложения водораздельной свиты представлены в основном хлорит-серицит-кварц-карбонатным тонкозернистым материалом черного цвета, лимонитизированным по плоскостям сланцеватости. Содержание Сорг около 1 об. %. Породы сильно перемяты в складки разных порядков. Выделяется группа сидерофильных элементов: (Ti, Fe, Mn, Mg, Co, V, Cr, Zn) с повышенным по отношению к среднему содержанию элементов в осадочных породах (табл.) [Виноградов А.П., 1962]. Коэффициент корреляции между этими элементами составляет (+0,7 и выше). Рудная ассоциация коррелирующих элементов представлена:  $[Au, Cu, V]^{+0.9} [K]^{+0.7} [Si]^{+0.6} [P]^{+0.5}$ .

Алевролиты и алевропелиты свиты имеют повышенное фоновое содержание Au ~ 0,004 г/т, Ag ~ 0,045 г/т.

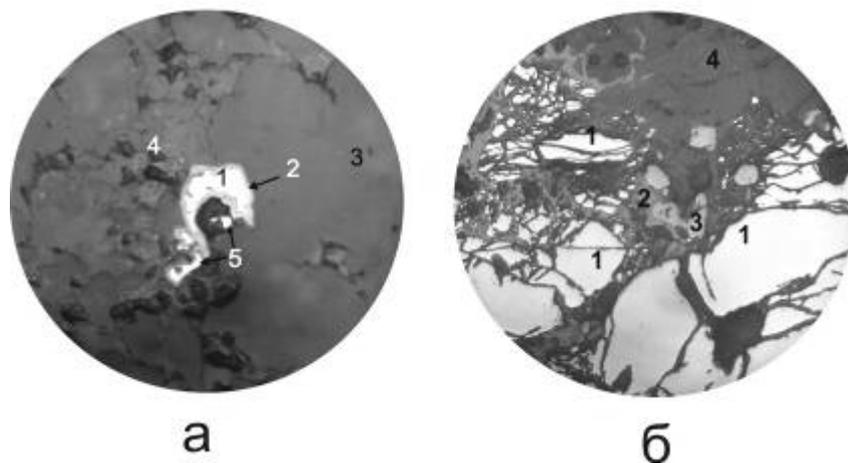


Рис. 2. Зоны минерализации: а) Месторождение «Ветвистый» (Аншлиф У511-04) Слабо лимонитизированный жильный кварц с тонкой прожилковидной вкрапленностью пирита. - золото (5) на контакте корродированного зерна пирита (1) с каемкой лимонита (2), в нерудном кварце (3). б) зона минерализации усть-уряхской свиты (Аншлиф У29-04). Интенсивно окварцованный черный филлитовидный углеродсодержащий серицит-кварцевый микросланец.– пирит (1), пронизанный сетью тонких прожилков и, частично, замещенный лимонитом (2); рутил, ильменит (3); нерудные (4) Рудный микроскоп. Николи II. Увеличение 50<sup>x</sup>.

Водораздельная свита имеет непосредственный тектонический контакт с метавулканогенными породами келянской толщи, к которому (рис. 3) приурочено большинство месторождений и рудопроявлений Au келянской свиты.

В метаморфизованных вулканогенно-осадочных породах келянской свиты

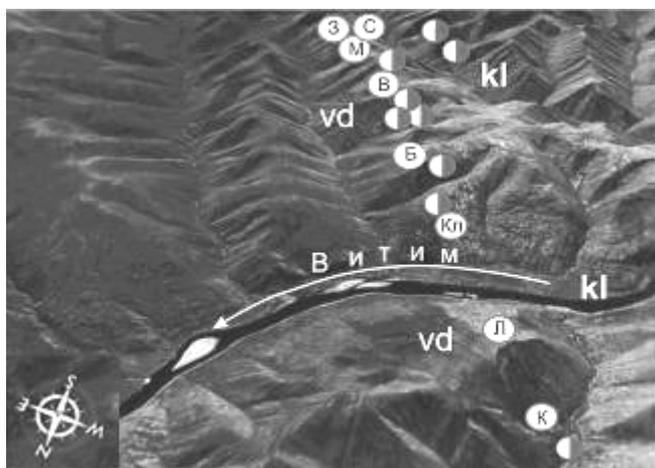


Рис. 3. Тектонический контакт (слева – vd – водораздельная, справа – kl – келянская свиты). 1) – направление течения реки; 2) – рудопроявления Au; 3) – месторождения Au: С – «Сульфидный», З – «Золотой», М – «Малахитовый», В – «Ветвистый», Б – «Барачный», Кл – «Климовский», Л – «Лысый», К – «Конгломератовый».

наблюдается повышенное фоновое содержание Au (табл.). Ассоциация коррелирующих между собой элементов сходна с осадочными отложениями водораздельной свиты и характеризуется повышенной меланократовостью. Породы метаморфизованы в эпидот-амфиболитовой фации. Магматическая составляющая представлена андезито-базальтами. Определяются две разновидности пород: сланцы

эпидот-хлорит-серицит-

кварцевого состава с карбонатом и плагиоклазом и сланцы карбонат-хлорит-серицит-кварцевого состава с реликтами плагиоклаза. В отложениях келянской свиты нами более подробно было изучено месторождение «Ветвистый». Зона метасоматических изменений северо-западного простирания с видимой мощностью десятки метров представлена интенсивным окварцеванием и пронизана сетью разноориентированной прожилковой и жильной кварцевой минерализацией. Рудные интервалы пиритизированы, гематитизированы. Содержания Au в некоторых пробах достигают высоких значений, до 20 – 60 г/т. Кварц карбонатизирован и сульфидизирован. Золото наблюдается в сростках с пиритом. Центральная часть пирита корродирована кварцем (рис. 2а).

Из проведённого анализа следует: уряхская и усть-уряхская свиты идентичны по геохимическим характеристикам (рис. 4). Отложения характеризуются низкой меланократовостью и не имеют повышенных содержаний благородных и сопутствующих им металлов. Отсюда, несмотря на сочетание благоприятных

условий, потенциал этих свит недостаточен для формирования в них значительных рудных образований.

Сланцы водораздельной свиты по своим геохимическим характеристикам существенно отличаются от уряхской и усть-уряхской свит (рис 4). Присущая ей сидерофильная специализация скорее всего объясняется синхронным осадконакоплением келянским основным вулканизмом. Меланократовость ( $\Sigma$  Fe, Mn, Mg) превышает уровень даже келянских отложений. Предполагается, что это связано с синхронной гидротермальной деятельностью на этапе седиментогенеза. Использованный мультипликативный эксгалятивный модуль ( $Mэ = (Mn \cdot Pb \cdot Zn) / Ti$ ) [Немеров В.К., 1989] в породах водораздельной свиты равен 356.3, в то время как в породах уряхской и усть-уряхской свит  $Mэ$  составляет 17.5. Это говорит о существенно разных условиях осадконакопления указанных толщ, и что водораздельная свита формировалась под влиянием синхронного вулканизма и подводной гидротермальной деятельности.

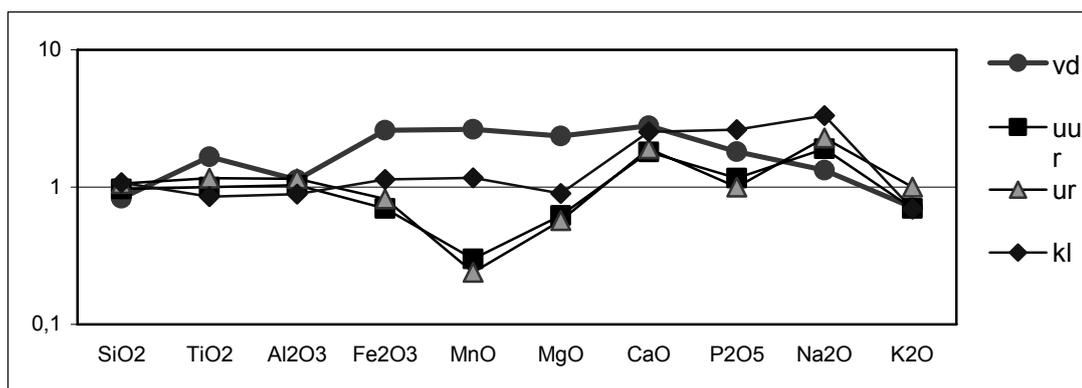


Рис.4. Распределение петрогенных элементов в алевропелитах и алевролитах делюн-уранской серии: водораздельной (vd), усть-уряхской (uur), уряхской (ur) и келянской (kl) свит, нормированных по стандартному образцу черных сланцев SCHS-1 [Petrov L.L. et. al, 2004].

Вулканогенно-осадочные породы келянской свиты содержат ещё больший фоновый потенциал Au, чем породы водораздельной свиты. Не исключено, что сочетание этих двух специализированных толщ в зоне интенсивных тектонических деформаций, послужило причиной формирования протяжённой зоны золотого оруденения (рис. 3).

В итоге можно отметить, что несмотря на общие благоприятные геолого-тектонические предпосылки для формирования месторождений Au в пределах Сюльбанского разлома, процесс рудообразования максимально проявляется только в породах с повышенным рудным потенциалом, заложенным на ранних стадиях образования толщ. В связи с чем породы келянской и водораздельной свит,

обладающие повышенными общей меланократовостью и фоновым содержанием Au, можно считать перспективными на поиск в них золоторудных объектов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты: 05-05-64466, 05-05-97301-р).*

#### *Литература*

*Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // *Геохимия.*-1962.-№ 7.- С. 555-571.

*Petrov Lev L., Kornakov Yuri N., Korotaeva Irina Ia. et al.* Multi-Element Reference Samples of Black Shale // *Geostandards and geoanalytical Research.*-2004.-Vol. 28? № 1.- P. 89-102.

*Немеров В.К.* Геохимическая специализация позднедокембрийских черносланцевых толщ Байкало-Патомского нагорья: автореферат дис. ... канд. геол.-минералог. Наук.- Иркутск, 1989.-19 с.

## СОСТАВ АСБЕСТА БУЛАНТАШСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Е. А. Верхотурова**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Несмотря на экологические ограничения, асбест остается ценным продуктом промышленного производства.

Буланташское асбестовое месторождение находится в пределах Борусского гипербазитового массива Западного Саяна (Глазунов, 1981). Перед автором ставилась цель изучить состав ломкого асбеста этого объекта и выявить его особенности в сравнении с эластичным асбестом других известных месторождений (Золоев и др., 1985; Романович, 1986).

При сравнении асбеста Буланташского месторождения с аналогичным минералом месторождений Актоврак, Ильчир, Молодежное и Баженовское обращает на себя внимание обогащение его алюминием и суммарным железом (табл. 1). Характерно, что во всех измеренных образцах ломкого асбеста Буланташа содержание  $Al_2O_3$  заметно выше (1,3-3,2 %), нежели в эластичном асбесте нормальной ломкости (0,4 – 0,9 %). В хризотил-асбестах установлены включения форстерита, диопсида и хроммагнетита. Скопление мелких зерен оливина в продольном разрезе волокон асбеста имеет форму полос, иногда заполняющих трубочки, или линзочек. Хаотически расположенные зерна оливина наблюдаются на границе серпентина и асбеста. Сравнение состава асбеста, отобранного из штольни на интервале протяженностью 400 м, показывает, что существенного различия в их составе не наблюдается. В отдельных точках асбест несколько обогащен кальцием (2,28 % CaO) и закисным железом (1,80 % FeO), Cr (0,054 %).

Асбесты из штольни и с поверхности практически не отличаются по матричному и примесному составам. Хотелось бы видеть в асбесте из поверхностных выработок повышенный уровень  $Fe_2O_3$ , CaO,  $CO_2$ , связанный с выветриванием, но статистически выраженной картины здесь не наблюдается. Лишь в единичных пробах содержание  $Fe_2O_3$  поднимается до 3,20 %.

Асбесты исследовались под электронным микроскопом методом суспензии и угольных реплик с предварительным диспергированием ультразвуком 22 КГц (5 мин.) в воде. Так как суспензии осаждались на плоскость подложки, получить поперечные срезы не удалось. В большинстве проб хорошо видно трубчатое строение волокон с диаметром трубок 0,015 – 0,05 микрон.

Таблица 1

## Химический состав и формульные единицы асбеста

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	41,5	40,57	40,37	40,93	40,93	41,05	40,82	38,72
TiO <sub>2</sub>	не об.	не об.	0,02	не об.	не об.	не об.	0,02	<0,001
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	1,6	1,9	1,4	1,5	1,6	1,9	2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,71	0,52	1,12	2,4	2,1	2,21	1,6	2,31
Cr	0,064	0,038	0,019	0,064	0,052	0,034	0,11	0,072
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,093	0,055	0,028	0,093	0,076	0,05	0,16	0,105
FeO	0,45	4,13	3,05	1,08	0,63	0,63	0,54	0,63
MnO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,05	<0,05	0,03
Ni	0,18	0,13	0,055	0,16	0,17	0,18	0,16	0,11
NiO	0,23	0,17	0,07	0,2	0,22	0,23	0,2	0,14
MgO	39,7	38,2	37,4	39	40,2	38,9	39,2	37,3
CaO	0,06	<0,05	0,55	<0,05	<0,05	0,1	0,25	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,07	0,11	0,05	0,06	0,08	0,05	0,08
K <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,06	<0,01	0,01	0,04	0,03	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,09	0,08	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
п.п.п.	15,14	14,24	15,41	14,46	15,02	14,88	15,06	18,12
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	12,5	12	13,4	12	12,5	12,8	12,8	12
CO <sub>2</sub>	0,75	0,55	0,33	0,55	0,55	0,11	0,33	1,1
Формульные единицы								
Si	3,97	3,94	3,92	3,93	3,91	4	3,92	3,91
Al	0,03	0,06	0,08	0,07	0,09		0,08	0,09
Fe <sup>3+</sup>								
Ti			0,0014				0,014	
Al	0,13	0,12	0,14	0,09	0,08	0,18	0,13	0,15
Fe <sup>3+</sup>	0,12	0,02	0,08	0,18	0,15	0,15	0,11	0,18
Cr	0,006	0,004	0,002	0,008	0,006	0,004	0,01	0,008
Fe <sup>2+</sup>	0,03	0,33	0,25	0,09	0,05	0,05	0,04	0,05
Mn						0,004		0,002
Ni	0,02	0,01	0,006	0,0017	0,02	0,016	0,017	0,011
Mg	5,57	5,45	5,41	5,51	5,64	5,43	5,58	5,47
Ca	0,006		0,01					
Сумма	5,884	5,944	5,899	5,895	5,946	5,824	5,901	5,871
ОН	7,98	7,77	8	7,69	7,95	8	8	8
O	10,01	10,11	10	10,15	10,02	10	10	10
H <sub>2</sub> O			0,23				0,09	0,04
Na	0,011	0,011	0,02	0,009	0,011	0,01	0,009	0,011
K	0,001	0,001	0,001		0,001	0,005	0,003	0,003

*Примечание:* Борусский массив, Буланташский участок. 1-8 – поверхность: 1– Пр. Бул-1 – устье штольни №1; 2- Пр. 84-Б-15 – профиль 8, 8 м к северу от ПК-7; 3- Пр. 84-Б-25(2) – профиль 8, 26 м к северу от ПК-7; 4- Пр. 84-Б-26 – профиль 8, 82 м к северу от ПК-7; 5- Пр. 84-Б-29 – профиль 8, 90 м к северу от ПК-7; 6- Пр. 84-Б-30(8) – профиль 8, 92 м ниже ПК-7; 7- Пр. 84-Б-54 – г. М. Буланташ, 400 м ниже вершины к северу; 8- Пр. 85-Б-35 – профиль 48, ПК-88; 9-12 и 14-18 – штольня №1 (№ пробы соответствует интервалу штольни): 9- Пр. 84-Б-111; 10- Пр. 85-Б-114; 11- Пр. 85-Б-115а; 12- Пр. 85-Б-218; 14- Пр. 85-Б-221; 15- Пр. 85-Б-236; 16- Пр. 85-Б-245; 17- Пр. 85-Б-618а; 18- Пр. 85-Б-689;

Продолжение таблицы 1

Компоненты	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO <sub>2</sub>	38,78	38,72	38,2	40,03	36,97	39,6	39,6	40,03
TiO <sub>2</sub>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	не об.	<0,001	не об.	не об.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	3,2	2,5	2,5	<0,3	2,1	2,3	2,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,92	2,41	3,52	1,71	4,61	2,31	2,01	1,81
Cr	0,075	0,109	0,072	0,054	0,0154	0,037	0,026	0,029
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,16	0,105	0,079	0,022	0,054	0,038	0,042
FeO	6,11	0,72	4,13	0,54	0,27	0,45	1,8	0,45
MnO	0,04	0,02	0,05	0,02	0,12	0,03	0,04	0,02
Ni	0,075	0,13	0,098	0,075	0,16	0,068	0,088	0,053
NiO	0,095	0,17	0,12	0,095	0,2	0,086	0,112	0,067
MgO	36	37,8	36	38,5	41,5	38,2	38,6	39,2
CaO	0,29	0,08	0,17	0,28	0,07	0,08	0,14	0,08
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,1	0,09	0,11	0,02	0,1	0,05	0,05
K <sub>2</sub> O	0,05	0,03	0,04	0,05	0,01	0,04	0,04	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,016	<0,01	<0,01	<0,01
п.п.п.	14,82	16,54	15,26	15,94	15,88	16,5	14,96	16,36
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	11	12	11	13	14,1	12	11,3	12,3
CO <sub>2</sub>	1,1	0,88	0,66	0,22	0,22	0,88	0,66	0,88
Формульные единицы								
Si	3,78	3,82	3,76	3,88	3,66	3,91	3,85	3,89
Al	0,22	0,18	0,22	0,12		0,09	0,15	0,11
Fe <sup>3+</sup>					0,34			
Ti								
Al		0,19	0,07	0,16		0,16	0,12	0,16
Fe <sup>3+</sup>	0,22	0,18	0,26	0,12	0,01	0,17	0,14	0,13
Cr	0,009	0,011	0,008	0,006	0,0015	0,004	0,003	0,003
Fe <sup>2+</sup>	0,51	0,06	0,34	0,04	0,02	0,04	0,14	0,04
Mn	0,003	0,002	0,04	0,002	0,01	0,002	0,003	0,002
Ni	0,007	0,011	0,01	0,006	0,02	0,006	0,011	0,005
Mg	5,24	5,44	5,23	5,56	6,1	5,5	5,51	5,57
Ca								
Сумма	5,989	5,894	5,922	5,9	6,1615	5,882	5,927	5,91
ОН	7,34	7,88	7,25	8	8	7,89	7,32	7,96
O	10,33	10,06	10,37	10	10	10,05	10,34	10,02
H <sub>2</sub> O				0,19	0,6			
Na	0,011	0,022	0,017	0,02	0,003	0,022	0,009	0,009
K	0,006	0,003	0,005	0,006	0,001	0,0045	0,004	0,003

13- Березовский массив, долина р. Б. Кашкарет; 19- Пр. Ак-1 – Актовракское месторождение (Тува); 20- Пр. 9944 – Ильчирское месторождение; 21- Пр. 15371 – Молодежное месторождение; 22- Пр. 14646 – то же, выветрелый асбест; 23- Пр. 18049 – Баженовское месторождение (Урал). Пробы с 19 по 23- из музея Иркутского политехнического института. Анализы выполнены в Институте геохимии СО РАН химиком-аналитиком Л. П. Фроловой. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO получены путем пересчета Cr и Ni.

Окончание таблицы 1

Компоненты	17	18	19	20	21	22	23
SiO <sub>2</sub>	39,28	40,48	40,93	39,02	37,26	28,21	37,5
TiO <sub>2</sub>	0,01	не об.	не об.	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6	2,9	0,4	0,9	0,9	0,5	0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,01	2,61	1,01	1,32	4,62	12,67	2,92
Cr	0,05	0,06	0,042	0,0021	0,11	0,027	0,0042
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,09	0,061	0,003	0,16	0,039	0,006
FeO	0,54	0,54	0,54	3,41	2,42	23,89	3,95
MnO	<0,05	<0,05	0,07	0,05	0,08	0,14	0,1
Ni	0,06	0,08	0,12	0,054	0,0057	0,0098	0,088
NiO	0,08	0,1	0,15	0,069	0,007	0,012	0,11
MgO	37	38	40,9	39	37,9	27,9	37,9
CaO	0,26	0,23	0,17	0,36	0,08	0,22	0,9
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,07	<0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
K <sub>2</sub> O	0,08	0,04	<0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,016	не об.	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
п.п.п.	18,28	15,28	16,06	15,8	16,64	6,38	16,02
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	14,5	12,8	13,5	11,4	12	3,8	11
CO <sub>2</sub>	1,21	0,44	0,75	1,1	0,88	0,44	2,2
Формульные единицы							
Si	3,93	3,88	3,97	3,88	3,76	2,97	3,84
Al	0,07	0,12	0,03	0,1	0,1	0,06	0,05
Fe <sup>3+</sup>				0,02	0,14	0,97	0,11
Ti							
Al	0,24	0,21	0,02				
Fe <sup>3+</sup>	0,15	0,19	0,08	0,08	0,11	0,04	0,12
Cr	0,006	0,007	0,005	0,0002	0,01	0,004	0,0005
Fe <sup>2+</sup>	0,046	0,045	0,05	0,28	0,21	2,1	0,34
Mn			0,011	0,004	0,006	0,01	0,01
Ni	0,006	0,006	0,006	0,005	0,0005	0,001	0,01
Mg	5,37	5,4	5,82	5,64	5,57	4,34	5,56
Ca							
Сумма	5,824	5,858	5,993	6,009	5,91	6,5	6,04
ОН	8	8	8	7	8	2,67	7,5
O	10	10	10	10,5	10	12,67	10,25
H <sub>2</sub> O	0,84	0,09	0,36		0,03		
Na	0,011	0,011		0,0036	0,003	0,004	0,002
K	0,01	0,004		0,0012	0,0006	0,002	0,001

При большом увеличении трубочки выглядят однородными по цвету и в большинстве своем свободными от минеральной фазы. Они имеют резкие неровные торцы. В пр. 85-Б-218 у краев трубок наблюдается абсорбция газовых пузырьков, возможно, за счет выхода газов из трубочек. Картина скручивания и эластичности типична для ломких асбестов.

На Буланташском месторождении только ЮЗ блок характеризуется асбестом с повышенной эластичностью. На других участках заметно преобладают его ломкие сорта. Это хорошо видно под электронным микроскопом.

Термические кривые для асбеста с Буланташского месторождения были получены на дериватографе в воздушной среде при температуре до 1000<sup>0</sup> С. Эластичные асбесты достаточно хорошо отличаются от ломких слабо выраженным экзотермическим пиком при температуре 830-850<sup>0</sup> С. Такой температурный пик связан, очевидно, с меньшим эффектом перекристаллизации и объемом новообразованных форстерита и энстатита. В ломких асбестах Буланташского месторождения кривые потери веса весьма растянуты и не имеют резких перегибов, свойственных нормальным асбестам Ильчира, Актоврака, Молодежного и Баженовского месторождений. Наряду с этим, в мягких асбестах эндотермический эффект более яркий при температуре 710-770<sup>0</sup> С. Весьма характерным отличительным свойством ломкого асбеста, кроме состава, является также выделение адсорбционной воды при температуре более 100<sup>0</sup> С (~150<sup>0</sup> С).

Резюмируя сказанное, отметим следующее:

1. Асбест Борусского массива отличается от аналогичного минерала других известных месторождений (Ильчир, Молодежное, Баженовское, Актоврак) более высоким уровнем алюминия и железа.
2. В пределах массива не наблюдается резких вариаций состава асбеста в крест простирания залежей как по поверхности, так и по глубине.
3. Достаточно стабильной остается структурная матрица асбеста и его термическая характеристика в разных участках месторождения.

*Благодарю научного руководителя проф. О. М. Глазунова за консультации и предоставленные им минеральные фракции.*

#### *Литература*

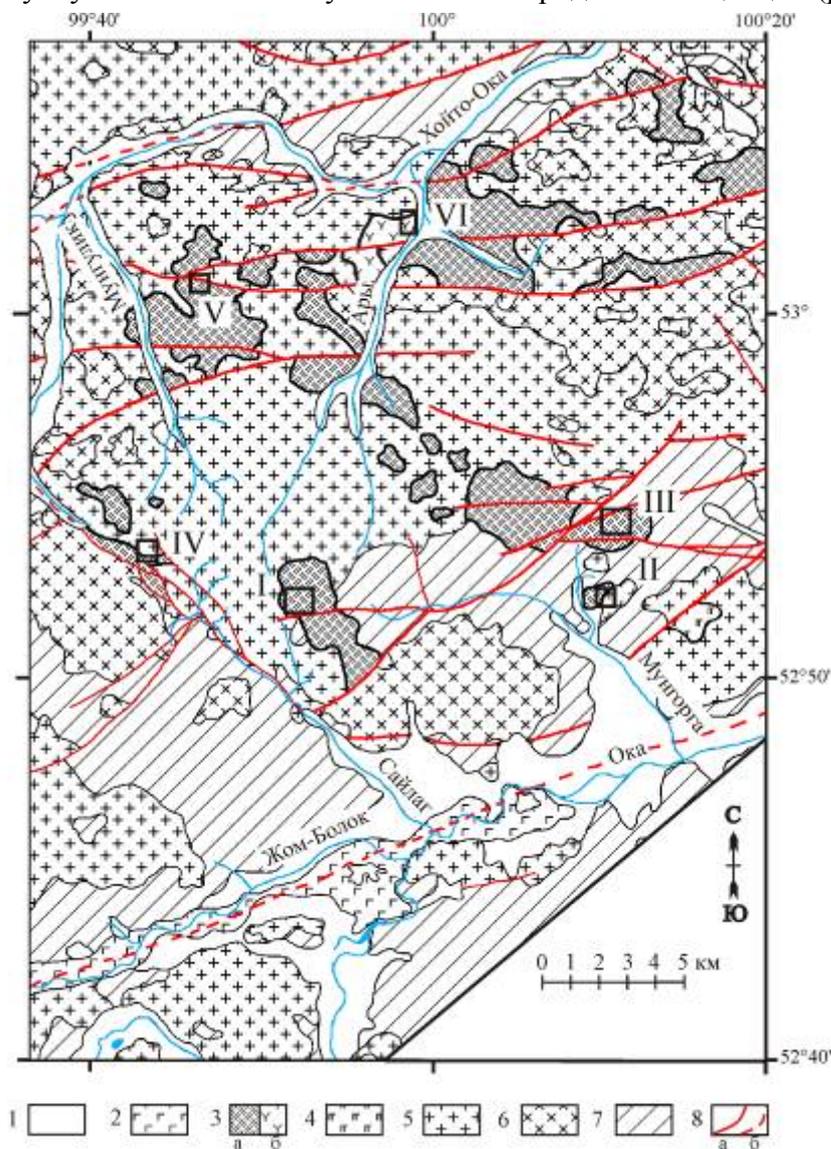
- Глазунов О. М. Геохимия и рудоносность габброидов и гипербазитов.-Новосибирск: Наука, 1981.-192 с.*
- Золов К. К. и др. Баженовское месторождение хризотил-асбеста.-М.: Наука, 1985.-270 с.*
- Романович И.Ф. Месторождения неметаллических полезных ископаемых.-М.: Недра, 1986.-С. 151-170.*

# НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ И СОСТАВЕ БИМОДАЛЬНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ АССОЦИАЦИЙ КРОПОТКИНСКОГО ПАЛЕОГРАБЕНА (ХОЙТО-ОКИНСКОЕ МЕЖДУРЕЧЬЕ, ВОСТОЧНЫЙ САЯН)

Е.Н. Дутов

*Институт геохимии Виноградова СО РАН, Иркутск*

В раннем девоне магматическая активность Алтае-Саянской области была сопряжена с образованием многочисленных палеограбенов, сформированных в тыловой части активной континентальной окраины. Одним из них является Кропоткинский палеограбен Хойто-Окинского междуречья Восточного Саяна. В строении этого палеограбена участвуют бимодальные вулканические, субвулканические и плутонические породные ассоциации (рис. 1).



*Рис. 1.*  
Схема геологического строения центральной части хребта Кропоткина.  
1) Рыхлые отложения;  
2) Четвертичные базальты;  
3) Девонские эффузивы:  
а) кислого состава;  
б) смешанного состава;  
4) Офиолитовые комплексы;  
5) Огнитский интрузивный комплекс;  
6) Таннуольский интрузивный комплекс;  
7) Допалеозойский фундамент;  
8) Разломы;  
а) достоверные;  
б) предполагаемые;  
Участки исследований:  
I – Шахас-Сайлыг;  
II – Дунда-Салаа;  
III – Мунгорга;  
IV – Ара-Сайлаг;  
V – Мунгулик;  
VI – Ары.

Вулканические породы сохранились на различных гипсометрических уровнях в виде реликтов лавового плато, образованного в результате ареально-трещинных наземных извержений и представлены флюидальными трахириодацитами-трахириолитами и комендитами, переслаивающимися с горизонтами лавобрекчий, туфобрекчий, туфов и игнимбритов трахириолит-комендитового состава, а также очень редкими покровами базальтов. Субвулканические породы слагают штоки, купола, дайки, силлы, расположенные, как правило, внутри вулканических полей. Они представлены субщелочными микрогранитами и сиенитами. В субвулканических телах наблюдается краевая зональность с постепенными переходами микрогранитов в трахириолиты. Плутоническим образованиям на современном денудационном срезе принадлежит ведущая роль, среди них преимущественным распространением пользуются щелочные (рибекитовые, эгириновые) граниты, сиениты (кварцевые, роговообманковые и биотит-роговообманковые), нордмаркиты, граносиениты, монцониты. Они прорывают верхнепротерозойские водорослевые известняки монгошинской свиты, а также породы габбро-диорит-гранодиритового ряда, относимые к нижнему палеозою. Верхняя возрастная граница рассматриваемой ассоциации определяется несогласным залеганием ниже-среднеюрских континентальных отложений, в гальке которых находятся все ее породы. По результатам Rb-Sr изохронного датирования комендитов и трахириолитов, возраст вулканитов соответствует значению  $402,1 \pm 14,9$  млн. лет (рис. 2), СКВО = 2,36. Кислые вулканиты характеризуются высоким значением  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ , равным 0,70964, что указывает на коровый источник магматических расплавов.

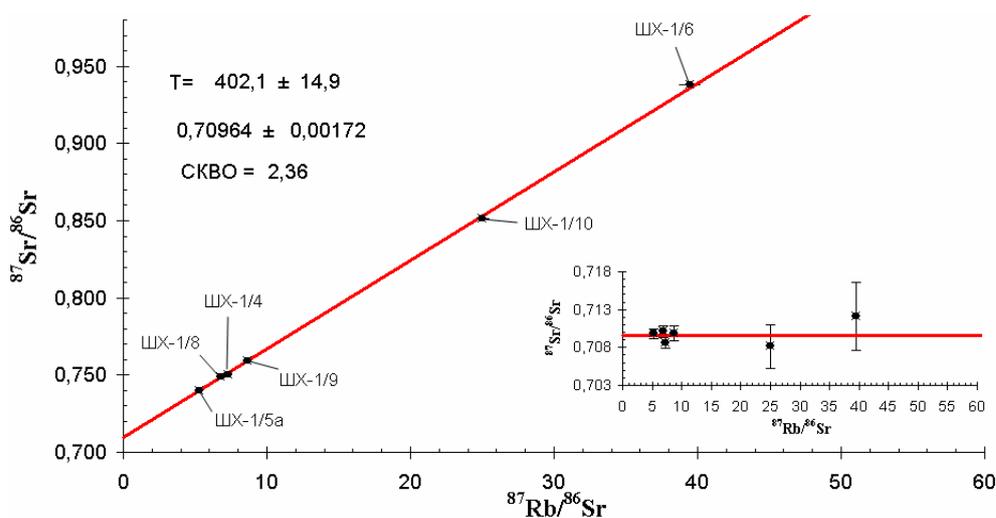


Рис. 2. Изохрона по участку Шахас-Сайлаг.

По редкоземельному составу магматические породы Кропоткинского палеограбена резко отличаются от плагиогранитов толеитового ряда, агпайтовых и плюмазитовых редкометальных гранитоидов и схожи с палингенными гранитоидами извесково-щелочного и щелочного рядов образованных в результате переплавления корового материала. На дискриминационных диаграммах Дж. Пирса ( $Nb - Y$ ,  $Ta - Yb$ ,  $Rb - (Yb+Ta)$ ,  $Rb - (Y+Nb)$ ) [рис. 3], составы магматических пород палеограбена лежат в пределах полей составов пород, сформированных в следующих геодинамических обстановках: внутриплитной, коллизионной и вулканических дуг. Это указывает на сложную обстановку их формирования.

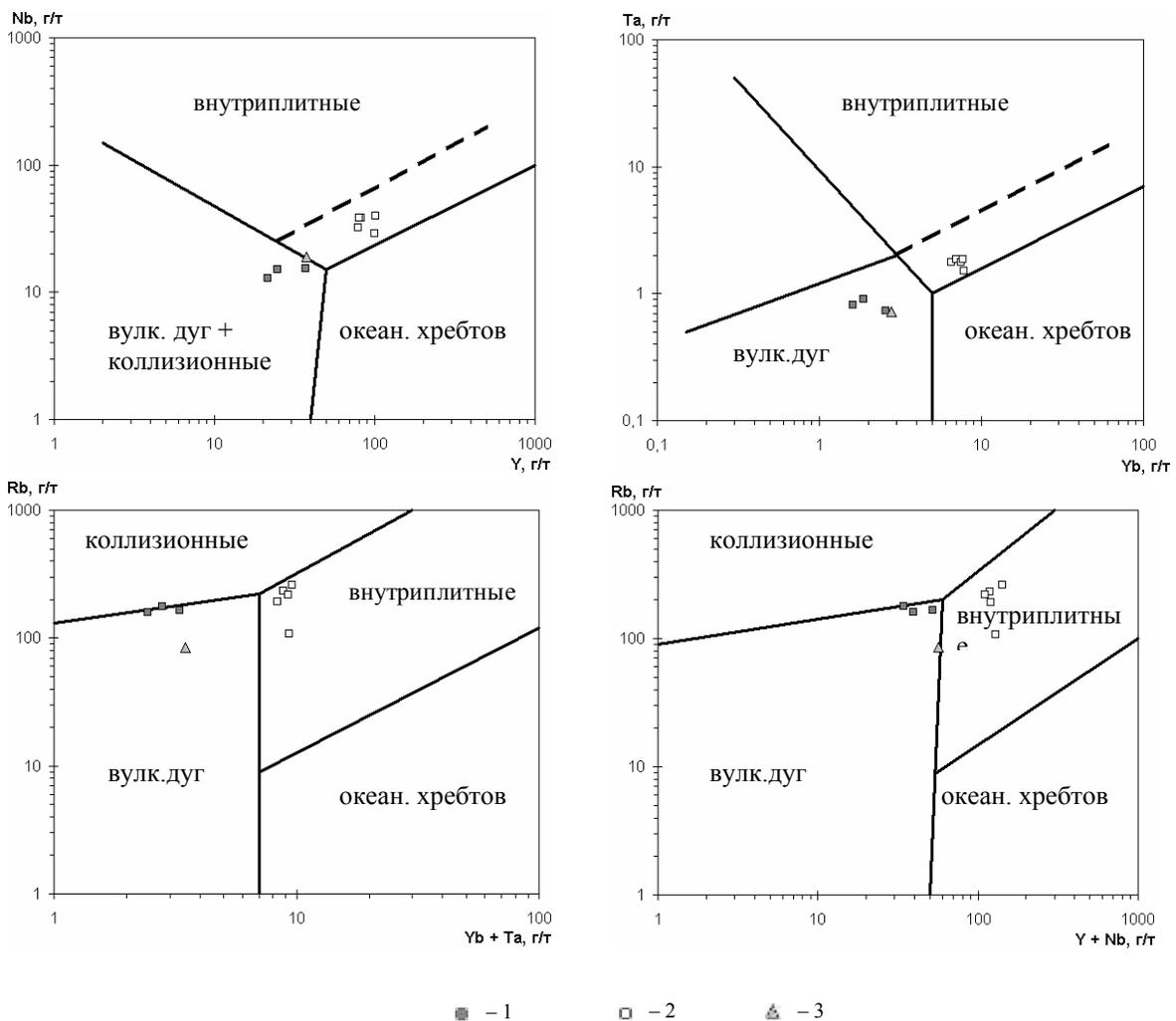


Рис. 3. Дискриминационные диаграммы геодинамических обстановок по Дж. Пирсу. 1) участок Дунда-Салаа; 2) участок Шахас-Сайлаг; 3) щелочной кварцевый сие нит огнитского комплекса.

Породы девонских бимодальных ассоциаций обладают высокой щелочностью, на классификационной диаграмме  $(Na_2O + K_2O) - SiO_2$  их составы приурочены к полю составов субщелочных пород, принадлежат калиево-натриевой серии и статистически разбиваются на две группы по содержанию  $SiO_2$ . К первой

группе относятся породы – трахибазальты и трахиандезитобазальты ( $\text{SiO}_2$  варьирует в интервале 45-54 мас. %). Ко второй группе принадлежат салические породы – трахиты, щелочные трахидациты, трахириолиты и пантеллериты ( $\text{SiO}_2$  варьирует в интервале 62-76 мас. %).

Коэффициент апаитности кислых вулканитов варьирует от 0,58 до 1,08, содержания микроэлементов изменяются в пределах: Ва 74–990 г/т, Sr 30–382 г/т, Zr 147–977 г/т, Nb 5–40 г/т, Rb 54–280 г/т. Базальты Кропоткинского палеограбена характеризуются преобладанием легких редкоземельных элементов над тяжелыми, что сближает их с базальтами типа OIB и резко отличает от базальтов типа E-MORB (рис. 4).

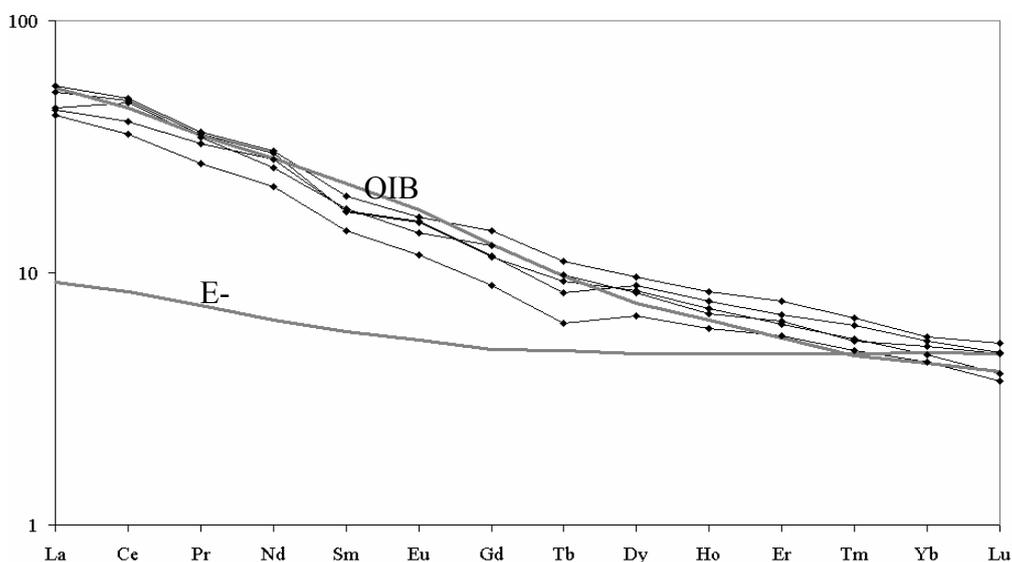


Рис. 4. График нормированного распределения редкоземельных элементов в базальтоидах Кропоткинского палеограбена.

По своим петро-геохимическим характеристикам магматические породы Кропоткинского палеограбена сопоставимы с раннедевонскими щелочно-бимодальными породными ассоциациями Тувы, Минусинских впадин и северо-западной части Восточного Саяна, которые участвуют в строении среднепалеозойского Алтае-Саяно-Забайкальского вулcano-плутонического пояса.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 04-05-64279), при финансовой поддержке Лаврентьевского конкурса (проект №120).*

#### Литература

Гордиенко И. В. Палеозойский магматизм и геодинамика Центрально-Азиатского складчатого пояса.– М.: Наука, 1987.-236 с.

## ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГРАНИТОИДОВ АНГАРО-ВИТИМСКОГО БАТОЛИТА

Д.А. Носков, В.И. Гребенщикова  
*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Происхождение громадных гранитоидных батолитов принадлежит к числу наиболее дискуссионных вопросов петрологии магматических пород. К Ангаро-Витимскому батолиту-гиганту обычно относят ряд «сросшихся между собой» гранитоидных батолитов (Хасуртинский, Нестерихинский, Верхне-Жуинский, Конкудерский, Тельмамский и др.), занимающих площадь около 150 тыс. км<sup>2</sup> (рис. 1). При таких огромных масштабах магматизма становление гранитоидов происходило в нескольких структурно-формационных зонах, различных по возрасту и составу субстрата, строению и истории образования. Несмотря на то, что Ангаро-Витимский батолит имеет длительную историю изучения, до сих пор продолжается дискуссия по поводу его возраста, который уже пересматривался трижды (R<sub>3</sub>, O-S, C-P), а также по строению и занимаемой площади (Литвиновский и др., 1993; Рыцк и др., 1998; Ярмолюк и др., 1997). Геохимия пород батолита также остается недостаточно изученной. В связи с этим нами было выполнено следующее: 1) анализ авторской и имеющейся литературной геолого-геофизической и изотопно-геохимической информации по Ангаро-Витимскому батолиту, 2) дополнительное опробование батолита и аналитическое изучение гранитоидных пород, 3) создание компьютерной геолого-геохимической базы данных с учетом опубликованной и авторской информации, 4) сравнительный анализ полученных данных, выяснение причин геохимического разнообразия гранитоидов и условий их становления.

Созданная база данных включает геолого-геохимическую информацию примерно по 700 пробам пород, из которых порядка 50 проб имеют возрастные характеристики, полученные разными методами. Анализ и обработка имеющейся информации позволяет сделать следующие выводы.

1. Геофизические исследования и выделение гравитационных аномалий на площади батолита показали (Литвиновский и др., 1993; Турутанов и др., 2005), что большая его часть может рассматриваться как единое лополитоподобное тело с несколькими утолщениями (магмаподводящими каналами), уходящими на различную глубину (рис. 2). На большей части батолита его мощность (толщина) оценивается ~ 1-2 км, средняя мощность составляет 5-7 км, а в местах

магмаподводящих каналов – до 10-30 км (например, гравитационные аномалии северо-западнее пос. Таксимо, в районе пос. Нижнеангарск, Гаргинская аномалия и др.).

2. Имеющиеся изотопные датировки гранитоидов характеризуются значительным разбросом данных – от 440 до 270 млн. лет, однако большинство авторов оценивает возраст батолита в более узких пределах – 320-290 млн. лет. При этом отмечается отсутствие четкой принадлежности ранних и поздних фаз внедрения с характерными для них породами к какому-либо геохронологическому максимуму (Цыганков и др., 2004). Это может свидетельствовать о сложном характере внедрения, отличающемся как асинхронностью внедрения одних и тех же фаз в разных частях батолита, так и наличием нескольких очагов внедрения (или недостоверностью некоторых данных).

3. Породы Ангаро-Витимского батолита на большей части площади (~ 70%) сложены разнообразными по текстуре и структуре гранитоидами, представляющими главную фазу: мелко- и среднезернистыми биотитовыми гранитами, часто полосчатыми, трахитоидными и метасоматически измененными (окварцевание, мусковитизация и др.). Порфиroidные биотитовые граниты с крупно- и среднезернистой основной массой, а также крупно- и равнозернистые граниты массивного облика встречаются гораздо реже, и они почти не изменены постмагматическими процессами. Кварцевые монцодиориты, кварцевые сиениты, сиениты, граносиениты, имеющие как интрузивные контакты, так и постепенные переходы с гранитами, являются другой широко распространенной группой пород, слагающей до 20-30% площади. Кварцевые монцодиориты, по мнению большинства исследователей, представляют раннюю фазу внедрения. В небольшом объеме на площади батолита присутствуют щелочные граниты и аляскиты. В настоящее время затруднительно корректно оценить имеющиеся различия в составе пород раннего и главного этапов становления батолита. Можно сказать лишь, что породы выделяемых фаз внедрения могут быть как более ранними, так и более поздними по отношению друг к другу и встречаться в разных частях батолита, как это отмечается при геологическом картировании. Постбатолитовые дайки долеритов и небольшие тела габброидов имеют близкие составы и встречаются на всей площади батолита.

Вмещающие породы сложены преимущественно рифейскими гнейсами разного состава, кристаллическими сланцами и терригенно-карбонатными породами

протерозоя, а в северо-восточной части – нижнепалеозойскими гранитоидами (Рыцк и др., 1998).

4. На классификационной диаграмме  $(K_2O+Na_2O) - SiO_2$  составы пород при всем своем петрографическом разнообразии занимают область умереннощелочного ряда, образуя практически сплошной тренд составов. Однако в содержаниях  $K_2O$  в породах батолита отмечается существенный разброс, что позволяет разделить их на несколько серий: известково-щелочную (кварцевые диориты, гранодиориты, граниты), субщелочную (кварцевые монцодиориты, субщелочные граниты, лейкограниты), шошонит-латитовую (щелочные граниты, аляскиты) и щелочную (сиениты, кварцевые сиениты, граносиениты). На петрохимических диаграммах имеется заметный разрыв между основными (габбро и дайки долеритов) и средними (кварцевые монцодиориты, кварцевые диориты) по составу интрузивными породами, что в свою очередь может указывать на существование трех различных по составу магматических расплавов – габброидного (останцы габброидов встречаются на всей площади батолита), кварц-монцитонитоидного и сиенитового. Следует также отметить, что для всех пород Ангаро-Витимского батолита в целом характерны некоторые провинциальные геохимические особенности: повышенные содержания Sr (до 2000 г/т), Ba (до 3000 г/т, реже более), V и пониженные содержания Cr, Ni, Co, Li и особенно Cs.

5. По характеру распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) могут быть выделены три группы гранитоидов. Для монцитонитоидных пород характерны относительно высокие содержания РЗЭ и отсутствие Eu аномалии. В порфировидных и равнотернистых гранитах содержание РЗЭ заметно уменьшается, Eu аномалия также отсутствует, а в мелко – и среднетернистых, иногда полосчатых гранитах, которые занимают значительную площадь батолита, на фоне дальнейшего уменьшения общего количества РЗЭ появляется (!) положительная Eu аномалия.

6. На диаграмме Q-Ab-Or (рис. 3), отражающей разную глубину образования гранитоидной магмы, точки составов гранитоидов батолита образуют широкую (по градиенту давлений) и вытянутую в сторону ортоклаза область. Гранитоидная магма формировалась при разном давлении воды. При этом кристаллизация магмы могла начинаться на глубоких горизонтах (магмаподводящие каналы) с кварца, а в верхней коре – с полевого шпата (Петрография и петрология магматических, метаморфических и метасоматических горных пород, 2001), где за счет продолжающегося разогрева коры образовывались автохтонные граниты с типичной

для них полосчатостью. Монцонитоидные породы кристаллизовались при более высоких давлениях воды.

7. Так как батолит имеет огромные размеры и расположен в нескольких структурно-формационных зонах, различных по своему составу и по истории развития, то встает вопрос о пространственной изменчивости составов гранитов в зависимости от их местоположения внутри батолита. Сравнительный анализ средних содержаний элементов в гранитах различных структурно-формационных зон показал, что по большинству порообразующих элементов граниты имеют близкие содержания, независимо от своего местоположения внутри батолита. Это отмечалось ранее (Литвиновский и др., 1993) и подтверждается нами на большом количестве силикатных анализов проб (~ 400), довольно равномерно расположенных на площади батолита (рис. 2). Более существенные отличия характерны для содержаний Ba, Sr, Zr, K, Cs (рис. 4), что, вероятно, определяется спецификой составов протолитов рассматриваемых структурно-формационных зон.

Таким образом, имеющиеся геолого-геохимические данные свидетельствуют о том, что Ангаро-Витимский батолит представлен полной и завершенной гранитоидной ассоциацией субщелочного ряда и деление пород батолита на разные комплексы (баргузинский, витимканский, чивыркуйский и др.) может представлять лишь исторический интерес. Полученная информация позволяет предполагать, что внедрение в верхнюю кору нижнекоровых монцонитоидных расплавов и их гранитных дифференциатов вызвало ее интенсивный разогрев. Процесс верхнекорового гранитообразования проходил вблизи магмаподводящих очагов, распространяясь по латерали за счет разогрева коры; магматическое замещение и плавление приводили к образованию одновременно автохтонных (полосчатые, трахитоидные и метасоматически измененные граниты) и интрузивных фаций гранитов. Ангаро-Витимский батолит сформировался как единый батолит-гигант, состоящий из нескольких «небольших и сросшихся» батолитов. Петрохимические характеристики пород этих батолитов близки, а геохимическая специфика обусловлена, главным образом, составом протолитов и механизмом дифференциации гранитоидной магмы.

*Работа поддержана проектами РФФИ 06-05-65054, 04-05-64850.*

### *Литература*

- Литвиновский Б. А., Занвилевич А. Н., Алакишин А. М* и др. Ангаро-Витимский батолит – крупнейший гранитный плутон.-Новосибирск: Изд-во ОИГГМ СО РАН, 1993.-141 с.
- Рыцк Е. Ю., Неймарк Л. А., Амелин Ю. В.* Возраст и геодинамические обстановки формирования палеозойских гранитоидов северной части Байкальской складчатой области // Геотектоника.-1998, № 5.-С. 46-60.
- Петрография и петрология* магматических, метаморфических и метасоматических горных пород: Учебник / Афанасьева М.А., Бардина Н.Ю., Богатиков О.А. и др. Под ред. Попова В.С. и Богатикова О.Б. М.: Логос, 2001.-768 с.
- Турутанов Е.Х., Синцов А.В.* Морфология центральной и северо-восточной частей Ангаро-Витимского гранитоидного батолита по гравитационным (декомпенсационным) аномалиям силы тяжести // Вест. ИрГТУ.-2005.-№ 3(23).- С. 11-16.
- Цыганков А.А., Матуков Д.И., Бережная Н.Г.* и др. Ангаро-Витимский ареал-плутон: геохронология, условия формирования // Материалы междунар. науч. конф.: Геология и металлогения ультрамафит-мафитовых и гранитоидных интрузивных ассоциаций складчатых областей.- Екатеринбург, 2004.- С. 408-412.
- Ярмлюк В.В., Будников С.В., Коваленко В.И.* и др. Геохронология и геодинамическая позиция Ангаро-Витимского батолита // Петрология.-1997.- Т. 5, № 5.-С. 451-466.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АКИТСКОГО МАССИВА

**И.А. Сотникова**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Акитский щелочной массив площадью 4.5 км<sup>2</sup> расположен в Северном Прибайкалье в междуречье Кичеры и Верхней Ангары. Имеет в плане округлую изометричную форму. Вмещающие породы представлены нижнепалеозойскими гранитами. Возраст пород Акитского массива верхнепалеозойский или мезозойский (Андреев, 1981).

Интрузив сложен в основном пироксен-амфиболовыми щелочными и кварцевыми сиенитами. Щелочные сиениты - среднезернистые породы, состоящие из микроклина (30-60%), олигоклаза (30-40%), роговой обманки (1-5%), авгита (2-5%) и биотита. В центральной части массива наблюдается подковообразное тело мелкозернистых эгириновых гранитов (микрпертит 70-80%, кварц 10-20%, эгирин-авгит 3-5%). Нефелиновые пироксен-биотитовые сиениты слагают дайкообразные тела мощностью до 150 м. и протяженностью до 550 м. во вмещающих древних гранитах. Это среднезернистые породы, сложенные микроклином (70-80%), нефелином (15-20%), эгирин-авгитом (2-5%) и биотитом (до 5%).

Изучение массива проводилось в связи с тем, что с ним связано 5 линейных зон микроклинитов, альбититов и флюорит-карбонатных гидротермалитов (карбонатитов) (Бородин, 1974), рудоносных на редкие земли и иттрий. Зоны имеют линейное простирание, мощность до 10 м., протяженность до 400 м. Две из них расположены в пределах массива, остальные - во вмещающих породах. Зоны, расположенные внутри массива, наиболее минерализованы. Большая часть их сложена микроклином и альбитом с вкрапленностью ксенотима, тайниолита и пирита. В центральной части тел находятся небольшие (до 2 м.) гнезда олигоклаз-флюоритового и анкерит-флюоритового состава. Для олигоклаз-флюоритовой ассоциации типичными аксессуориями являются тайниолит, ксенотим, бритолит, бастнезит, гематит, барит, пирит, а для анкерит-флюоритовой ассоциации - тайниолит, ксенотим, гематит, барит, кальцит, паризит, пирит, торит. Во вмещающих породах развиты альбититы с вкрапленностью пирита, тайниолита, ксенотима, а иногда изометричные рутил-пиритовые гнезда с ксенотимом и тайниолитом.

Химический состав магматических пород Акитского массива представлен в таблице 1. По химическому составу выделяются 4 разновидности пород: нефелиновые сиениты, щелочные сиениты, кварцевые сиениты и щелочные граниты. В этом генетическом ряду происходит постепенное увеличение кремнекислотности пород, которая является индексом дифференциации для данной серии пород. Кроме того, закономерно уменьшаются содержания оксида алюминия, а также бария и стронция. Уменьшаются также и отношения оксида натрия к оксиду калия. Концентрации суммы оксидов железа и оксида кальция варьируют незакономерно и зависят от количества темноцветных компонентов - пироксена и слюды. К гранитам повышается и коэффициент агпаитности, при этом состав пироксенов меняется от эгирин-авгитов до эгиринов, а слюды в щелочных гранитах отсутствуют.

Парные и тройные корреляционные зависимости петрогенных элементов в магматических породах Акитского массива приведены на рис. 1.

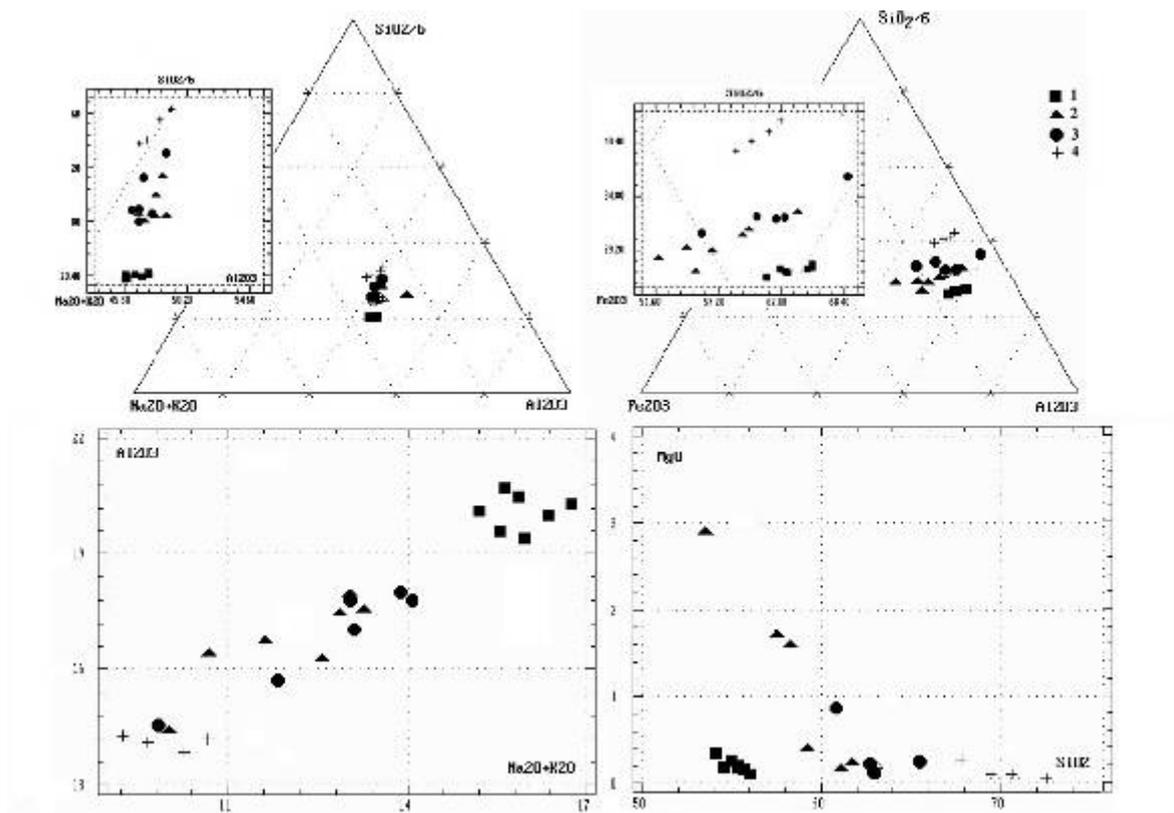


Рис. 1. Парные и тройные корреляции петрогенных элементов в породах Акитского массива (с увеличенными врезками).  
Условные обозначения: 1- нефелиновые сиениты, 2- щелочные сиениты, 3- кварцевые сиениты, 4- щелочные граниты.

## Результаты силикатного анализа магматических пород массива Акит (в вес. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Оксиды	Ак-14	Ак-11	Ак-22	<i>Ак-13</i>	Ак-10	Ак-15	Ак-19	Ак-23	Ак-17	Ак-8а	Ак-18	Ак-8
SiO <sub>2</sub>	54,11	54,54	55,00	55,29	55,37	55,61	55,69	56,04	57,51	58,29	59,22	61,09
TiO <sub>2</sub>	0,69	0,62	0,56	0,53	0,45	1,00	0,40	0,40	0,63	1,15	0,68	0,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,59	19,42	20,10	20,01	20,48	17,38	20,30	20,71	16,75	14,42	16,29	17,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,57	4,90	4,83	4,92	4,19	7,67	3,89	4,00	6,49	8,97	7,34	5,40
MnO	0,20	0,23	0,19	0,19	0,09	0,11	0,18	0,17	0,12	0,17	0,20	0,25
MgO	0,35	0,19	0,26	0,18	0,20	3,03	0,17	0,10	1,71	1,59	0,40	0,17
CaO	2,12	1,82	2,17	0,95	0,64	5,11	1,79	1,82	4,04	4,27	2,08	0,70
BaO	0,24	0,24	0,21	0,22	0,15	0,26	0,09	0,09	0,25	0,32	н.о.	0,06
SrO	0,29	0,30	0,23	0,24	0,15	0,11	0,11	0,11	0,17	0,11	н.о.	0,01
Na <sub>2</sub> O	9,84	9,92	9,28	10,59	10,43	4,66	10,79	9,73	5,96	4,06	6,51	6,87
K <sub>2</sub> O	5,71	6,03	5,93	5,77	5,44	3,89	5,95	5,92	5,66	5,95	6,06	6,41
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,13	0,14	0,10	0,09	0,46	0,11	0,12	0,34	0,36	0,16	0,09
H <sub>2</sub> O	1,37	1,90	1,31	1,16	2,39	0,45	0,96	0,88	0,55	0,26	1,01	1,07
Сумма	100,28	100,27	100,23	100,19	100,20	99,75	100,49	100,12	100,18	99,93	100,18	100,10

	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Оксиды	Ак-16	Ак-3	Ак-12	Ак-7	Ак-5	Ак-20	Ак-1	Ак-6	Ак-9	Ак-21	Ак-2	Ак-7а
SiO <sub>2</sub>	61,71	62,72	62,92	63,01	63,15	63,81	65,49	66,2	69,9	70,27	70,91	72,53
TiO <sub>2</sub>	0,43	0,44	0,40	0,10	0,33	0,66	0,45	0,02	0,17	0,27	0,13	0,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,48	17,04	17,80	17,96	18,01	14,55	15,72	17,79	13,74	14,13	14,25	14,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,07	4,48	4,03	3,23	3,75	6,40	4,80	1,17	3,82	3,05	2,44	1,98
MnO	0,14	0,07	0,06	0,10	0,05	0,08	0,08	н.о.	0,01	0,04	0,02	0,03
MgO	0,24	0,23	0,12	0,20	н.о.	0,99	0,25	н.о.	н.о.	0,38	н.о.	0,06
CaO	1,41	0,97	0,57	1,69	0,61	2,83	0,40	0,09	0,10	1,35	0,38	1,29
BaO	0,04	0,20	0,08	0,13	0,06	0,22	0,05	н.о.	н.о.	0,10	н.о.	0,17
SrO	н.о.	0,02	0,01	0,05	0,01	0,12	0,01	0,01	н.о.	0,04	0,01	0,06
Na <sub>2</sub> O	6,78	7,58	7,22	7,80	7,42	4,95	6,37	6,89	6,76	3,92	6,53	5,15
K <sub>2</sub> O	6,08	5,53	5,83	5,25	6,46	4,88	5,47	7,18	5,18	5,74	4,90	4,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,17	0,10	0,09	0,06	0,28	0,15	н.о.	н.о.	0,07	0,01	0,03
H <sub>2</sub> O	0,57	0,63	0,93	0,51	0,19	0,30	0,75	0,56	0,34	0,69	0,44	0,26
Сумма	100,07	100,11	100,08	100,13	100,13	100,09	100,04	99,96	100,07	100,07	100,06	100,07

Примечание: н.о. – не обнаружено. Названия пород: нефелиновые сиениты- № 1-5, 7-8, щелочные сиениты- №6, 9-13, кварцевые сиениты-14-20, щелочные граниты-21-24.

Как видно из этого рисунка - эти зависимости не всегда имеют линейный характер. На диаграмме  $\text{SiO}_2/6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  наблюдается общий тренд составов и увеличение в нем кремнекислотности пород от нефелиновых сиенитов к щелочным гранитам. На диаграмме  $\text{SiO}_2/6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  в общем плане тоже наблюдается повышение кремнекислотности в этом ряду пород, однако в каждой отдельной группе присутствуют свои горизонтальные тренды составов в распределении железа и алюминия (щелочные сиениты и кварцевые сиениты имеют постепенные переходы между собой и образуют единую группу). Этот парадокс можно объяснить процессами расслоения единой магмы при дифференциации, которые обычны для щелочных пород. На диаграммах парных корреляций петрогенных элементов для  $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  наблюдается единый тренд изменения составов - уменьшение содержаний алюминия и суммы щелочей от нефелиновых сиенитов к щелочным гранитам. Такие же закономерности отмечаются и для корреляций  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . На диаграмме  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$  единый тренд характерен для сиенитов и для гранитов, а нефелиновые сиениты, как и на тройной диаграмме, образуют параллельный тренд. Это также можно объяснить процессом расслоения магмы.

Нерешенной геологической проблемой Акитского массива является схема кристаллизации пород массива. Так как на поверхности Акитского массива коренных обнажений не наблюдается и вся его площадь покрыта растительностью, то непосредственных взаимоотношений пород наблюдать невозможно. Предложенную ранее (Бородин, 1974; Семенов, 1974) схему последовательности массива, согласно которой нефелиновые сиениты образуются позже гранитов, мы считаем неверной. В щелочных комплексах пород при дифференциации магмы всегда идет увеличение кремнекислотности. В таком случае нефелиновые сиениты должны принадлежать к другому комплексу, что можно доказать только данными абсолютного возраста для всех разновидностей пород массива. Таких данных для Акитского массива нет. Петрохимические данные (табл.1) подтверждают образование пород из единой магмы. Вероятно, нефелиновые сиениты являются наиболее ранними породами массива, их основное тело залегает на глубине и не вскрыто эрозией, а жильные разновидности в виде даек залегают во вмещающих породах.

Мы не наблюдали пересечения щелочных сиенитов, занимающих на поверхности наибольшую площадь при данном эрозионном срезе, дайками

нефелиновых сиенитов. О том, что основная часть Акитского массива не эродирована, говорят и большие объемы рудных гидротермалитов, расположенных на значительной площади вокруг массива по системе линейных разломов, которые, вероятно, отделились от более крупной массы магматических пород массива.

#### Выводы:

1) Породы Акитского массива представлены миаскитовыми нефелиновыми сиенитами, щелочными сиенитами, кварцевыми сиенитами и щелочными гранитами.

2) Петрохимические данные по парным корреляциям петрогенных элементов, таких как  $Al_2O_3$ - ( $Na_2O+K_2O$ ),  $TiO_2$ -  $Fe_2O_3$ , и тройным корреляциям петрогенных элементов  $SiO_2/6$ -  $Al_2O_3$ - ( $Na_2O+K_2O$ ) указывают на единый тренд составов пород массива, что подтверждает генетическую общность образования пород.

3) На графиках тройных корреляций  $SiO_2/6$ -  $Al_2O_3$ -  $Fe_2O_3$  и парных корреляций  $MgO$ -  $SiO_2$  наблюдаются параллельные линии корреляций составов пород для нефелиновых сиенитов, щелочных сиенитов, кварцевых сиенитов и щелочных гранитов, что можно объяснить процессами расслоения силикатной магмы при кристаллизации.

4) Для полного обоснования достоверности схемы магматизма Акитского массива анализа петрохимических данных недостаточно. Полную генетическую общность пород необходимо подтвердить дополнительно возрастными и изотопными данными.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 06-05-64416.*

#### *Литература*

- Андреев Г.В.* Петрология формации калиевых, нефелиновых и щелочных сиенитов.- Новосибирск: Наука, 1981.-85 с.
- Бородин Л.С.* Главнейшие провинции и формации щелочных пород.- М.: Наука, 1974.- 375 с.
- Семенов Е.И.* Минералогия щелочных массивов и их месторождений.- М.: Наука, 1974.- 247 с.

# ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ РЬ И ИСТОЧНИКИ ВЕЩЕСТВА ВНУТРИПЛИТНЫХ ГРАНИТОИДОВ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

**С.А. Татарников**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Изотопная РЬ систематика геологических объектов является мощным геохимическим инструментом. Интерпретация данных в рамках Th-U-Pb изотопной системы является более сложной по сравнению с Sm-Nd или Rb-Sr системами. Однако, очень значительная – на два порядка, обогащенность континентальной коры Th, U и РЬ по сравнению с верхней мантией делает изотопы РЬ чувствительным индикатором при расшифровке эндогенных процессов корово-мантийного взаимодействия.

Монголо-Охотский складчатый пояс (МОП) является структурой, в пределах которой широко проявлен разновозрастный гранитоидный магматизм различной геохимической специфики и геодинамической природы. Этот пояс сформировался как коллаж разновозрастных террейнов островных дуг, аккреционных клиньев, пассивных континентальных окраин, на который был наложен внутриплитный магматизм основного и кислого состава.

Изотопный состав свинца КППШ гранитоидов наиболее близок к величине первичного изотопного отношения свинца в гранитной магме, что обусловлено относительно низкими концентрациями U и Th в этом минерале. В связи с этим, исследованы вариации изотопного состава свинца во вкрапленниках КППШ позднеюрских гранитоидов внутриплитной природы (Сретенский и Нижнегологотайский массивы амуджикано-сретенского комплекса, а также Адун-Челонский и Кир-Киринский массивы кукульбейского комплекса). Также были исследованы изотопные составы РЬ галенитов месторождений Кличкинского и Акатуевского рудных узлов, которые тесно связаны с позднеюрскими гранитами кукульбейского и акатуевского комплексов.

Изотопный анализ свинца галенитов производился на семиколлекторном термо-ионизационном масс-спектрометре Finnigan MAT262 с одновременной регистрацией ионных токов изотопов свинца (ЦКП г. Иркутск). Измеренные данные корректировались по измеренному стандарту свинца NBS 981.

Результаты изотопных исследований РЬ КППШ гранитоидов представлены на диаграмме  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (рис.1). На ней показаны модельные кривые

эволюции свинца в мантии (М) и верхней континентальной коре (ВК) (Zartman, Haines, 1988), а также области эволюции изотопного состава свинца в модельных резервуарах, отвечающих протолиту осадков пассивных континентальных окраин и протолиту островных дуг. Конфигурации этих полей рассчитаны на основе данных по современному составу свинца в терригенных осадках пассивной окраины Атлантики, а также по современному составу свинца в вулканитах Алеутской островной дуги (Willam et al., 1985; Miller et al., 1994). Данные модельные резервуары должны служить реперами для оценки возможного вклада в процесс коровой магмогенерации вещества террейнов островных дуг, аккреционных клиньев и пассивных континентальных окраин МОП.

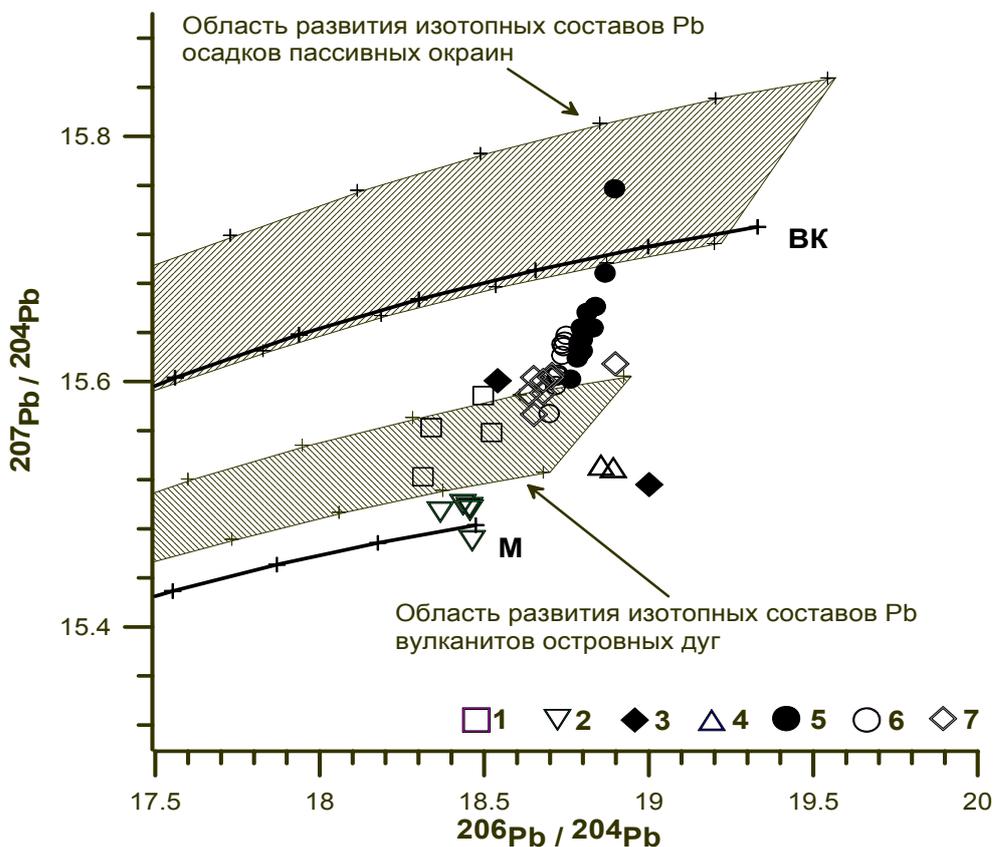
На диаграмме фигуративные точки составов КППШ исследованных гранитоидов тяготеют к области мантийных производных, располагаясь вблизи кривой мантийной эволюции свинца и поля составов островодужных протолитов, указывая на несомненную значительную долю «мантийной» компоненты в генезисе внутриплитных гранитоидов МОП. С последними в Юго-Восточном и Восточном Забайкалье связаны многочисленные Pb-Zn полиметаллические месторождения.

Изотопные составы Pb КППШ гранитоидов кукульбейского комплекса являются более радиогенными по отношению к таковым из гранитоидов амуджикано-сретенского комплекса. Первые из этих гранитоидов формировались в центральной части Аргунского террейна и, видимо, таким образом в их изотопном составе фиксируется влияние древнего фундамента. Гранитоиды амуджикано-сретенского комплекса с менее радиогенным изотопным составом Pb в КППШ располагаются в периферийной части Аргунского террейна и их изотопные составы могут фиксировать влияние аккреционных клиньев прилегающего Ононского террейна.

Изотопные составы Pb галенитов полиметаллических месторождений Кличкинско-Акатуевской рудной зоны также представлены на рис.1. Они образуют отчетливые линейные тренды, которые могут быть интерпретированы как линии смешения вещества между геохимическими резервуарами с существенно различными свинцово-изотопными характеристиками. Один из этих резервуаров должен иметь мантийную природу или обладать существенной долей «мантийной» компоненты, другой же отвечает верхнекоровым характеристикам. Следовательно, изотопная эволюция свинца галенитов исследованных месторождений, также как и

свинца гранитоидов, определяется процессами взаимодействия мантийного и корового геохимических резервуаров.

*Исследования поддержаны грантами РФФИ: 05-05-64332 и 06-05-64754.*



*Рис. 1.* Диаграмма  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для КПШ позднеюрских внутриплитных гранитов Восточного Забайкалья и галенитов месторождений Кличкинско-Акатуевской рудной зоны. Модельные кривые эволюции Pb рассчитаны по данным Willam et al., 1985, Miller et al., 1994 с интервалом 200 млн. лет, верхняя кора (ВК), мантия (М) (Zartman and Haines, 1988). Гранитоиды: 1 – Сретенский массив амуджикано-сретенского комплекса; 2 – Нижнеголготайский массив амуджикано-сретенского комплекса; 3 - Адун-Челонский массив кукульбейского комплекса.; 4 - Кир-Кириинский массив кукульбейского комплекса. Pb- Zn месторождения Кличкинско-Акатуевской рудной зоны: 5– Мыльниковско-Хоркиринское; 6-Почекуйское; 7-Акатуевское.

#### Литература

- Cohen R.S., O'Nions R.K. The lead, neodymium and strontium isotopic structure of ocean ridge basalts // Journ. of Petrology.-1982.-Vol.23.- P. 299-324.
- Miller D.M., Goldstein S.L., Langmuir Ch. H. Cerium/lead isotope ratios in arc magmas and the enrichment of lead in the continents // Nature. 1994.-Vol. 368.- P. 514-520.
- Zartman R.E., Haines S.M. The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs – A case for bi-directional transport // Geochimica et Cosmochimica Acta.-1988.-Vol. 52.- P. 1327-1339.

## К ГЕОХИМИИ ХРОМА И ТИТАНА В МИНЕРАЛАХ ИЗ КСЕНОЛИТОВ В КИМБЕРЛИТАХ

**А.А. Шаповалова**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Геохимия глубинных ксенолитов открывает возможность познания источников рудных компонентов в мантии (Соболев, 1974; Уханов и др., 1988; Кимберлиты и кимберлитоподобные породы, 1994).

Важное значение имеет изучение состава парагенной ассоциации – оливина, граната и энстатита из перидотитов Якутии. В нашем случае использовались образцы трубок Обнажённая и Удачная из коллекций О. Б. Олейникова и Л. В. Соловьёвой.

Ранее уже была попытка на небольшом материале рассмотреть соотношение Cr и Ti в зернистых и катаклазированных перидотитах (Шаповалова, 2003, 2004). При этом обращалось внимание на одинаковое поведение Cr и Ti в оливине и гранате из трубок Обнажённая и Удачная, находящихся в разных районах Якутской алмазоносной провинции. Указывалось также на заметное насыщение в гранате катаклазированных перидотитов Cr при широком разбросе концентрации Ti, что связывалось с возможным преобразованием ксенолитов мантийными флюидами. Не случайно гранаты этих пород по месбауэровским спектрам отличались от гранатов из зернистых перидотитов устойчивым вхождением  $Fe^{3+}$  в структурную позицию M2, что обычно имеет место в минералах, несущих следы метаморфизма (Глазунов и др., 1997).

На построенной диаграмме в координатах Cr – Ti гранаты образуют два разобшённых поля (рис. 1). Минералы деформированных перидотитов выделяются заметно высоким уровнем Ti и Cr. Преобладает тенденция накопления в них Ti, независимая от содержания Cr. Зафиксированный нижний предел содержания Cr объясняется преобладанием проб из ксенолитов трубки Обнажённая. В работе В. В. Уханова с соавторами (Уханов и др., 1988) во многих гранатах трубки Удачная отмечены концентрации  $Cr_2O_3$  до 11 %. Оливины деформированных перидотитов по сравнению с аналогом из зернистых разновидностей отличаются несколько повышенным содержанием Ti. В оливине зернистых пород предел концентрации Cr редко превышает 0.01 %. Это указывает на изоморфную форму вхождения элемента, зафиксированную ранее (Глазунов и др., 1971). В отличие от оливинов и гранатов,

укладывающихся в корреляционный тренд Cr и Ti, ортопироксены занимают обособленное положение, чему пока не находится объяснения.

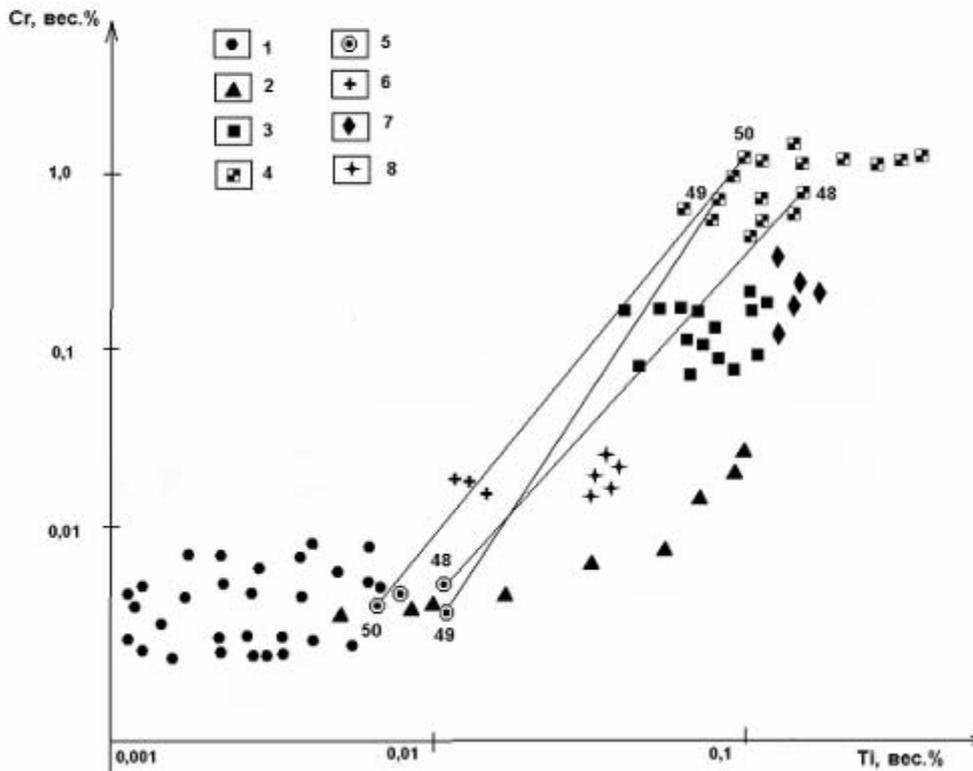


Рис. 1. Соотношение Cr и Ti в минералах.

1- оливины, 2- ортопироксены и 3- гранаты зернистых перидотитов из ксенолитов Якутии; 4- гранаты и 5- оливины катаклазированных перидотитов из ксенолитов в кимберлитах Якутии [4]; 6- оливины из включений в базальтах Камчатки; 7- гранаты из перидотитов Канского зеленокаменного пояса архея В. Саяна; 8- оливины из Кингашского дунит-перидотит-габбрового массива В. Саяна [1]. Линии соединяют соответствующие минеральные ассоциации.

С целью поисков источников рудоносных комплексов для сравнения на диаграмму нанесены ряд типичных анализов оливина из перидотитов дунит-перидотит-габбровых массивов Кингашского рудного узла Канского зеленокаменного пояса архея (Глазунов и др., 2003). Можно видеть, что оливины насыщены Ti и близки в этом отношении оливинам из включений в базальтах. Интересным представляется проследить позицию граната из гранатовых лерцолитов Кингашского района В. Саяна, которые причисляются к мантийному диапиру, залегающему среди гнейсов верхнего архея. По ряду признаков эти породы

интерпретировались как представители протомантии. Графическим приближением состава граната к аналогичным минералам зернистых, а не деформированных перидотитов подтверждается подобный вывод. Следовательно, и по соотношению Cr и Ti исключается метаморфическая природа граната и содержащих его лерцолитов Канского зеленокаменного пояса.

В заключение можно сказать, что изучение парагенной двух- и трёхминеральной ассоциаций из ксенолитов позволяет с большей надёжностью подходить к расшифровке вещественного состава мантии. Общий тренд изменения состава питающих расплавов в случае мантийных ксенолитов отражает заметное обогащение их рудными элементами на стадии деформации и метасоматизма. Предполагается, что со стадией деформации и метасоматоза блоков мантии связана аккумуляция в них платиноидов и золота.

Автор благодарит научного руководителя проф. О.М. Глазунова за консультации и предоставленный каменный материал.

#### *Литература*

- Глазунов О. М., Богнибов В. И., Еханин А. Г.* Кингашское платиноидно-медно-никелевое месторождение.-Иркутск: Изд.-во ИрГТУ, 2003.-192 с.
- Глазунов О. М., Михайлова Т. Г., Замотринская Е. А.* Форма вхождения хрома в оливины // *Геохимия*.-1971.- № 6.- С. 746-749.
- Глазунов О. М., Соловьёва Л. В., Баюков О. А.* Мессбауэровские спектры гранатов из включений в кимберлитах и геохимическая модель верхней мантии // *Труды междунар. конф. «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов»*.- Казань: Изд. Казан. ун-та, 1997.- С. 102-106.
- Кимберлиты и кимберлитоподобные породы: Вещество верхней мантии под древними платформами /Л. В. Соловьёва, Б. М. Владимиров, Л.В. Днепровская и др.*- Новосибирск: ВО "Наука". Сиб. изд. фирма, 1994.-256 с.
- Соболев Н. В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии.-Новосибирск: Наука, 1974.-265 с.
- Уханов А. В., Рябчиков И. Д., Харьков А. Д.* Литосферная мантия Якутской кимберлитовой провинции.-М.: Наука, 1988.-201 с.
- Шаповалова А. А.* Соотношение хрома и титана в минералах включений в кимберлитах трубок Удачная и Обнаженная Якутской алмазоносной провинции // *Геология, поиски и разведка полезных ископаемых и методы геологических исследований: Сборник избр. трудов науч.-техн. конф. ИрГТУ. Иркутск, 2003.*- С. 83-86.
- Шаповалова А. А.* Хром-титановые отношения в минералах из ксенолитов в кимберлитах Якутии // *Геология, поиски и разведка полезных ископаемых и методы геологических исследований: науч.-техн. конф. ИрГТУ. Иркутск, 2003.*- С. 172-174.

## МИНЕРАЛЫ ОСНОВНОЙ МАССЫ КИМБЕРЛИТОВ ИЗ ТРУБОК ВЕРХНЕ-МУНСКОГО ПОЛЯ

Д.А. Яковлев, С.И. Костровицкий, Л.Ф. Суворова  
Институт геохимии СО РАН, Иркутск

Кимберлиты представляют собой породу, характеризующуюся порфировой структурой, в которой отдельные вкрапленники заключены в связующую массу (основную массу, базис). В противоположность минералам, образующим порфировые вкрапленники в кимберлитах, а также акцессорным минералам-спутникам, состав минералов основной массы (базиса, связующей массы) кимберлитов изучен явно недостаточно. Это относится и к кимберлитам Верхне-Мунского поля. Нами изучен состав минералов связующей массы кимберлитов из большинства трубок Верхне-Мунского поля. Микронзондовый анализ состава был произведен в Институте геохимии СО РАН на микронзондовом приборе JXA 733.

### Оливин

Оливин основной массы обычно наблюдается в виде идиоморфных кристалликов (трубка Новинка, Поисковая, Заполярная, Деймос, Комсомольская-Магнитная, Зимняя) и зерен округлой формы, с размерами от 0,05 мм до 1 мм. Большинство микрокристаллов оливина, частично или полностью замещено серпентином. Оливины основной массы по сравнению с макрокристаллами оливина

характеризуются очень широким диапазоном изменчивости коэффициента железистости (рис. 1) и содержания NiO (от 0,1 до 0,4 мас.%).

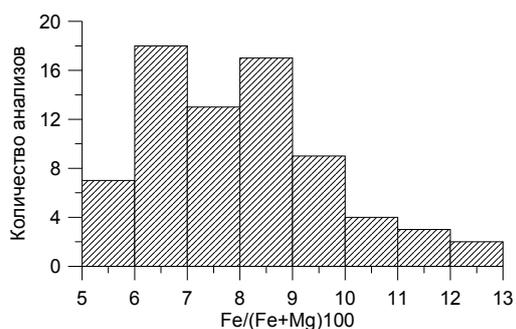


Рис. 1. Гистограмма железистости оливинов из основной массы кимберлитов (тр. Новинка, Комсомольская-Магнитная, Поисковая, Заполярная, Деймос, Зимняя).

Интересной особенностью зональности, проявленной оливинами основной массы разного размера, являются противоположные тренды изменения состава оливина от центра к краю зерен. Для крупных зерен размером более 0,5 мм тренд идет в сторону понижения магнезиальности, а для мелких — в сторону роста магнезиальности. Прямая зональность макрокристаллов оливина отражает процесс кристаллизационной дифференциации. На заключительном этапе кристаллизации макрокристаллов оливина, т.е. в начале образования оливина основной массы в

приповерхностных условиях происходит изменение окислительно-восстановительных условий и значительное выпадение окисленного железа в форме магнетита. В результате остаточный расплав становится более магниальным, который оказывает метасоматически-диффузионный эффект на оливин основной массы.

### **Гранат**

В тяжелой фракции трубки Поисковая были обнаружены ромбододекаэдры граната желтовато-зелёного цвета, размером от 0,2 до 0,8 мм, которые мы относим к минералам основной массы. Параметры их кристаллической решетки  $a_{CP}=11,903$ ,  $Z = 8 \text{ \AA}$ ;  $V = 1,686 \text{ \AA}^3$  (аналитик З.Ф. Ущাপовская, Институт Земной коры СО РАН) соответствуют гроссуляровому гранату. Минеральный состав гранатов:  $\text{Pyr}_{4-7} \text{Sp}_{0,2-0,4} \text{Gross}_{66-73} \text{Andr}_{19-26} \text{Ti-Andr}_{0,5-5} \text{Uvar}_{0,26-0,27}$ . Для микрокристаллов гроссуляра из кимберлита тр. Поисковая характерны пылеватые включения титаномагнетита следующего состава:  $\text{TiO}_2$  - 8,16 мас. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 2,34 мас. %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,53 мас. %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  78,99 мас. %,  $\text{MnO}$  - 0,53 мас. %  $\text{MgO}$  - 8,34 мас. %. Причем, по краям граната наблюдается слабая реакционная зона (около 10-15 мкм) с более низким содержанием  $\text{SiO}_2$ . Аналогичные по морфологии гроссулярам из тр. Поисковая, в связующей массе кимберлитов трубок Заполярная и Новинка были обнаружены гранаты существенно андрадитового состава.

### **Шпинель**

Рудные минералы составляют 5-10 % от общей связующей массы и представлены, в основном, шпинелью и магнетитом. Шпинель очень часто имеет ярко выраженную зональность. Краевые атоллвидные участки сложены титаномагнетитом, а промежутки между ними заполнены карбонат-серпентиновой массой. Хромшпинелиды представлены в основном среднехромистыми разновидностями, с широким диапазоном изменения состава (17-50 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 3,9-14,3 мас.%  $\text{TiO}_2$ ; 10,3–17,5 мас.%  $\text{MgO}$ ; 2,5-7,8 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,4-1,2 мас.%  $\text{MnO}$ ). Содержание окисного железа образует более широкие вариации (от 4 до 23 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), чем закисного (от 15 до 25 мас.%  $\text{FeO}$ ). Изменение составов микрокристаллических шпинелидов идет в направлении увеличения содержания  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на фоне падения содержания  $\text{Cr}^{3+}$  и, в меньшей степени,  $\text{Al}^{3+}$ . Подобная изменчивость состава объясняется (Vostok et.al., 1981) кристаллизационной дифференциацией

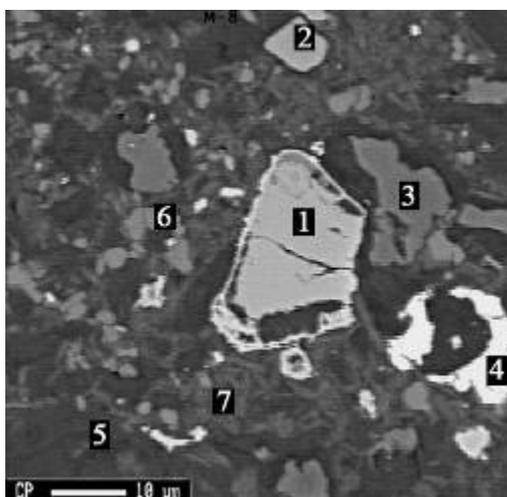
кимберлитовой магмы, в результате которой по мере кристаллизации оливина и хромшпинели расплав прогрессирующе обогащается окислами титана и железа.

### **Перовскит**

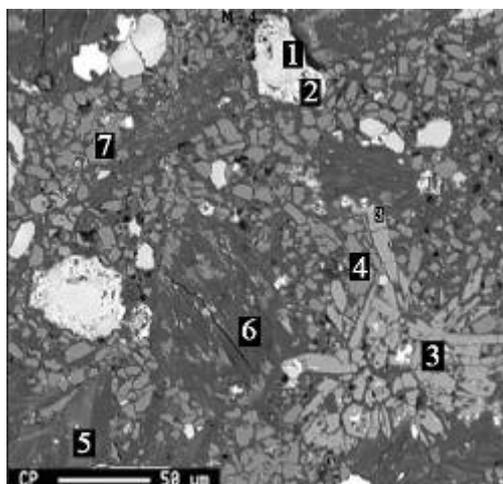
Одним из характерных минералов основной массы кимберлитов Верхне-Мунского поля является перовскит, содержание которого в некоторых случаях (монтичеллитовые кимберлиты трубки Деймос) достигает 20 %. Среди перовскитов часто встречаются зерна с концентрической зональностью (рис. 2, т. 1). Как правило, от центра к внешним частям зерна возрастает содержание титана и железа, а редкоземельных элементов снижается. Содержание  $TiO_2$  варьирует в пределах 53,0-56,5 мас. %. Существование обратной корреляции между  $Se_2O_3$  и  $CaO$  указывает на изоморфное вхождение редкоземельных элементов в перовскитах. Максимальная насыщенность  $Se_2O_3$  отмечается в перовскитах из трубки Деймос.

### **Монтичеллит**

В кимберлитах из трубок Деймос, Новинка, Заполярная, Зимняя, данный минерал сравнительно часто встречается в виде мелких (до 0,06 мм) изометричных прямоугольной и неправильной формы, иногда округлых кристалликов (рис. 3 т. 4 и т. 7), совместно с серпентином и обильной вкрапленностью перовскита.



*Рис. 2.* Основная масса кимберлитов трубки Новинка. Обозначения: 1- зональный перовскит, 2- перовскит, 3- монтичеллит (15%), 4- сульфид, 5- серпентин (40%), 6- апатит (5%), 7-флогопип (30%).



*Рис. 3.* Основная масса кимберлитов трубки Новинка. Обозначения: 1- хромшпинель в гитаномангнетит-перовскитовой рубашке (2), 3- радиально-лучистые выделения апатита (10%), 4 и 7- зональные кристаллы монтичеллита (25%), 5- серпентин (35%), 6- хлорит (15%).

Монтichelлит широко развит в отдельных карбонатсодержащих ксенолитах, что указывает на его метасоматический генезис (Егоров и др., 1991). По составу монтichelлит из разных трубок показывает некоторые устойчивые различия. Наиболее магниальным является монтichelлит из трубки Деймос, наиболее железистым – из трубки Заполярная. Широкими вариациями магниальности характеризуется монтichelлит из трубки Новинка.

### **Флогопит**

Его содержание в кимберлитах разных трубок (Заполярная, Новинка, Деймос, Комсомольская-Магнитная, Поисковая) варьирует от 1-5 % до 15 %. Максимальной концентрацией флогопита характеризуются кимберлиты трубок Деймос и Комсомольская-Магнитная. Обогащенные флогопитом участки кимберлита, как на рисунке 2, приближаются по структуре к слюдястым кимберлитам лампрофировой разновидности. Характерным для химического состава флогопитов основной массы является относительно высокое содержание фтора до 3%, высокая магниальность ( $Mg/(Mg+Fe) = 0,6-0,8$ ), широкий диапазон содержания  $TiO_2$  (0,4-1,8 мас. %) и низкое содержание  $Cr_2O_3$  (менее 0,05 мас. %). По сравнению с основной массой флогопит из вкрапленников (от 1 см и выше) отличается более высокой магниальностью ( $Mg/(Mg+Fe) = 0,70-0,85$ ), менее широким диапазоном  $TiO_2$  (0,4-0,8 мас. %).

### **Апатит**

В кимберлитах трубок Верхне-Мунского поля содержание апатита основной массы колеблется в пределах – от 0 до 5 %. В связующей массе апатит распределяется неравномерно в виде зерен размером от 5 до 50 мкм короткостолбчатой и удлиненно-призматической формы. Иногда апатит образует агрегатные радиально-лучистые скопления (Рис. 3). Значительная примесь SrO (от 1,6 до 2,1 мас.%) указывает на кристаллизацию минерала в магматическую стадию становления кимберлитов.

### **Карбонаты**

Кимберлиты очень сильно отличаются по содержанию карбоната, который распределён крайне неравномерно. В одних участках его количество не превышает 5-10%, в других – составляет не менее 25-30%. Кимберлитовые брекчии по сравнению с массивными разновидностями более карбонатизированы, - содержание карбоната в них достигает 70% (трубка Деймос, Поисковая). Карбонаты представлены преимущественным образом кальцитом, значительно реже доломитом.

Содержание SrO в кальцитах колеблется от 0,04 до 0,99 мас. %. Более высокая концентрация стронция (0,6-0,9 мас.% SrO) отмечается в кальцитах трубки Поисковая и Деймос.

### **Заключение**

Кимберлиты Верхне-Мунского поля характеризуются крайне неоднородным распределением таких минералов основной массы, как монтичеллит, хлорит, флогопит, апатит и карбонат. По присутствию монтичеллита в основной массе кимберлиты условно разделены на безмонтичеллитовые и монтичеллитовые. Первыми сложены доминирующая часть кимберлитов из трубок Заполярная и Комсомольская-Магнитная, тогда как монтичеллитовые разновидности широко распространены в трубках Новинка, Деймос, Поисковая, Зимняя. Монтичеллитовые кимберлиты оказываются менее измененными по сравнению с кимберлитовыми брекчиями и отличаются обильной вкрапленностью перовскита и рудных минералов в базисе. Впервые в основной массе кимберлитов обнаружены ромбододекаэдри граната существенно гроссулярового и андрадитового состава (в трубках Поисковая, Заполярная, Новинка), которые свидетельствует о высокотемпературных параметрах кристаллизации кимберлитового расплава в позднемагматическую стадию становления трубок. Наличие низкожелезистых (около 1,5 % FeO total) перовскитов, возможно, связано с кристаллизацией кимберлита при низкой фугитивности кислорода (Mitchell, 1986). Зональность кристаллов перовскита носит преимущественно первичный магматический характер и отражает смену последовательных равновесных состояний между внешней частью кристалла и расплавом (Расс и др., 1995). Широкие вариации состава шпинелей (от хромшпинелидов до хромистых ульвошпинелей, содержащих до 14 мас. % TiO<sub>2</sub>, и титаномагнетитов) указывают на длительность процессов их кристаллизации. Качественный состав минералов основной массы, в особенности, присутствие среди них монтичеллита и граната существенно гроссулярового и андрадитового состава свидетельствует о своеобразии условий становления кимберлитовых пород в трубках Верхне-Мунского поля.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 06-05-64981.*

### *Литература*

*Егоров К.Н., Богданов Г.В. Монтичеллит из кимберлитов Якутии // ЗВМО.-1991.-Ч. 120, вып. 2.- С. 78-87.*

- Костровицкий С.И.* Геохимические особенности минералов кимберлитов.– Новосибирск: Наука, 1986.- 264 с.
- Расс И.Т., Лапутина И.П.* Состав и зональность акцессорных минералов щелочно-ультраосновных пород - индикатор состава и особенностей дифференциации исходных магм // Геохимия.-1995, №5.- С. 720-731.
- Уханов А.В., Бородаев Т.Ю. Бородаев Ю.С.* Состав и зональность оливинов из трубки “Удачная” как отражение пути развития кимберлитовой магмы //Геохимия.- 1982, №5.- С. 664-675.
- Voctor N.Z., Boyd F.R.* Oxide minerals in a layered kimberlite-carbonatite sill from Benfontein, South Africa //Contrib. Mineral. Petrol.-1981.- V. 76.- P. 253-259.
- Mitchell Roger H.* Kimberlites: mineralogy, geochemistry and petrology. New York: Plenum Press, 1986.- 442 p.

## ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

### **ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА КОВЫКТИНСКОГО ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

**И.А. Белозерцева, О.А. Матушкина**  
*Институт географии СО РАН, Иркутск*

Ковыктинское газоконденсатное месторождение одно из самых крупных в Иркутской области. Почвенно-геохимические исследования проводились нами с целью выявления основных типов почв, особенностей их формирования и закономерностей распределения на исследуемой территории, а также установления уровней содержания тяжелых металлов, биогенных элементов и нефтепродуктов в почвах.

Отбор проб почвы проводили в соответствии с включёнными в перечень Госстандарта аттестованными методиками Росгидромета. Изучение очага нефтяного загрязнения проводилось в соответствии с "Методическими рекомендациями по выявлению деградированных и загрязненных земель" (утверждены Роскомземом 28.12.94г., Минсельхозпромом РФ 26.01.95г. и Минприроды РФ 15.02.95г.) с учетом требований ГОСТа 17.4.3.01-83. Пробы почв отбирались методом «конвертов» со стороны квадрата 10 м и с отбором 5 частных проб в центре и углах квадрата. Глубина отбора соответствовала установленному стандарту (0-20 см).

На ключевых участках были заложены 35 геохимических профилей по долинам и водоразделам рек Лена, Ханда и их притоков на различных элементах рельефа, коренных породах, склонах разной экспозиции. Всего заложено 300 почвенных разрезов, из которых для физико-химических анализов отобрано 600 образцов.

Валовое содержание металлов устанавливалось количественным спектральным методом на спектрографе ДФС-8, а также атомно-эмиссионным спектральным методом на приборе Optima 2000DV (Optical Emission Spectrometer) в лаборатории Института географии Сибирского отделения Российской академии наук, аттестованной Иркутским центром стандартизации, метрологии и сертификации. Определение концентрации растворимых ингредиентов проводилось по разным общепринятым методикам в зависимости от их содержания атомно-эмиссионным спектральным методом на приборе Optima 2000DV и стандартными

химическими методами (Агрохимические..., 1975; Аринушкина, 1970; Семенов, 1977 и другие, с учетом требований ГОСТов 17.4.3.03-85, 26204-84, 26213-84).

Почвенный покров бассейна рек Лены, Ханды и их притоков довольно разнообразен. В его формировании ведущая роль (на фоне биоклиматических факторов) принадлежит рельефу и почвообразующим породам. На пологих склонах северной экспозиции и в долинах рек встречается многолетняя или медленно оттаивающая сезонная мерзлота. Широко распространены карбонатные породы – известняки и доломиты, вместе с песчаниками и аргиллитами.

Дифференцирующая роль мезорельефа проявилась в закономерной смене групп типов почв от вершин увалов к долинам рек. Водораздельные поверхности заняты дерново-подзолистыми, дерново-таежными и мерзлотно-таежными в сочетании с дерново-карбонатными выщелоченными и дерновыми лесными почвами. Для крутых склонов характерны комплексы дерново-карбонатных маломощных каменистых, дерновых лесных маломощных каменистых и дерново-карбонатных выщелоченных маломощных. На покатых склонах доминируют сочетания дерново-карбонатных выщелоченных среднемощных и дерновых лесных среднемощных.

В поймах и на нижних террасах рек Лена, Ханда и их притоков на фоне аллювиальных луговых и аллювиальных дерновых выделяются комбинации аллювиальных болотных торфяников и торфянисто-перегнойных, аллювиальных луговых (карбонатных выщелоченных, мерзлотных) почв, что обусловлено разнообразием гидротермических условий.

Основными видами антропогенного воздействия на почвы при добычи углеводородного сырья являются механическое нарушение почвенного покрова и химическое загрязнение.

Носителями химического загрязнения служат подземные воды, используемые для поддержания пластового давления, буровые растворы, химические реагенты, различные присадки, ингибиторы коррозии металла и осадения солей. Из всего многообразия возможного поступления в природную среду веществ наиболее распространенными являются нефтепродукты и водорастворимые соли высокой концентрации (рассолы). Попадание всех этих веществ в природную среду не является обязательным и зависит от совершенства технологий, уровня организации работ и культуры производства.

Из определяемых макро- и микроэлементов к первому классу опасности относятся свинец, кадмий и цинк; ко второму классу – медь, никель и хром; к третьему – марганец и барий. Тяжелые металлы, поступая из почвы в растения, передаваясь по цепям питания, оказывают токсическое действие на растения, животных и человека.

Повышенное содержание химических элементов приурочены к отдельным участкам. Относительно загрязненными оказались буровые площадки № 2, 3, 4, 5, 6, 11, 17, 22, 28, 32, 54, 55, 58, 63, 66, 67, 70, 78, 82 и 281, испытывающие большие антропогенные нагрузки, где обнаружены повышенные содержания Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Ba. Почвы большинства буровых скважин относятся к категории слабого загрязнения почв. Превышения содержания элементов составляют 1,5-2 ПДК. Доказано, что двухкратное превышение фона – это естественная вариация самого фона, то есть данные почвы можно считать не загрязненными. Само фоновое содержание элементов в почве имеет изменчивость в пространственном его распространении в пределах нормы, соответствующее подстилающим породам. Почвы буровых скважин № 1, 56, 102, 106 и 107 относятся к категории сильного загрязнения. Зафиксировано высокое содержания цинка, превышающее ПДК в 3-5 раз в почвах на буровых скважинах № 56, 107. В почвах буровой скважины № 102 обнаружено высокое содержание свинца, превышающие ПДК в 5,7 раз. Почвы буровой скважины № 1 сильно загрязнены цинком и свинцом (превышение ПДК 3-7,5 раз).

Для сравнительного анализа полученных результатов использовались «Нормативные документы ... (2000), «Санитарные нормы...» (1988), «Перечень предельно ...» (1991), «Предельно допустимые ... (1987), Виноградов (1957), Добровольский (1983).

Минерализация почвенных растворов большинства площадок буровых скважин в основном слабая до 0, 13%. Химический состав почвенного раствора гидрокарбонатно-кальциевый. Сильная минерализация отмечена в почве буровой скважины № 6 (1,65 %). Средняя минерализация растворимых солей в водной вытяжке (0,78 %) зафиксирована в долине р. Тулоконь. Химический состав хлоридно-натриевый.

Нефтепродукты (НП) – один из основных приоритетов при загрязнении почвы. Почвы и грунты считаются загрязненными, когда концентрация

нефтепродуктов в них достигает такой величины, при которой начинаются негативные экологические изменения в окружающей среде.

В зарубежных странах принято считать верхним безопасным уровнем содержания нефтепродуктов в почве 1 - 3 г/кг. Началом серьезного экологического ущерба является загрязнение почвы нефтью в концентрациях, превышающих 13 г/кг, т.к. при этих концентрациях начинается миграция нефтепродуктов в подпочвенные воды, существенно нарушается экологическое равновесие в почвенном биоценозе.

Повышенное содержание нефтепродуктов в почве для данного региона, превышающее фоновое содержание в 2-10 раз, зафиксировано в районах буровых скважин № 2, 28, 53, 55, 66, 134. Фоновое содержание для территории Ковыктинского газоконденсатного месторождения составляет 21, 7 мг/кг. Высокое содержание нефтепродуктов обнаружено на буровых скважинах № 1, 18, 53, 56, 63, превышающее фоновое более чем в 10 раз, но не превышающее ПДК. Очень высокое содержание нефтепродуктов, превышающее ПДК (1 г/кг) обнаружено в районе буровой скважины № 11.

#### *Литература*

- Агрохимические методы* исследования почв.- М: Наука, 1975.- 656 с.
- Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв.-М: Изд-во Моск. ун-та, 1970.- 489 с.
- Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах.- М: Изд-во АН СССР.-1957.- 236 с.
- ГОСТ 17.4.3.01-83 (СТ СЭВ 3847-82)* «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб». 1983.
- ГОСТ 17.4.3.03-85* «Охрана природы. Почва. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ». 1985.
- ГОСТ 26204-84, 26213-84* «Почвы. Методы анализа». 1984.
- Добровольский В.В.* География микроэлементов. Глобальное рассеяние.-М. Мысль, 1983.- 272 с.
- Методические рекомендации* по выявлению деградированных и загрязненных земель.-М.: Роскомзем. Минсельхозпром. Минприроды РФ, 1995. - 21 с.
- Нормативные документы* Гос. комитета по охране окружающей среды Иркутской области Госкомэкологии России.- Иркутск, 2000.- 231 с.
- Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых количеств (ОДК) химических веществ в почве.* № 6229-91. Утв. МЗ России от 19.11.1991.
- Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК).* МЗ России. М. 1987.
- Санитарные нормы* Допустимых концентраций химических веществ в почвах. САН ПИН 42-128-4433-87.- М.: Минздрав. 1988.
- Семенов А.Д.* Руководство по химическому анализу вод суши.- Л. Гидрометеиздат, 1977.- 486 с.

## СЕРА, СЕЛЕН И ТЕЛЛУР В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРИТОКОВ ЮЖНОГО БАЙКАЛА

Н.Н. Брюханова

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Сера, селен и теллур определены в донных отложениях 24 притоков притоков оз. Байкал и 19 притоков р. Баргузин, отобранных в 1999-2000 гг, представленных илесто-глинистым материалом. В пробах с притоков оз. Байкал и притоках р. Баргузин анализировалась фракция < 1 мм, а золотоносных притоков – 0,5-0,25 мм. Средние содержания и интервалы варьирования этих элементов приведены в табл. 1.

Содержание серы определялись весовым и иодометрическим методом, теллур – атомно-абсорбционным с метилизобутилкетонем, селен – флуориметрическим с 2,3-диаминонафталином; Se и Te определялись автором, S – Галкиной Т. Н. и Власовой В. Н. Сходимость содержаний селена проверялась на СО БИЛ-1 (рекомендуемое – 970 мг/т, полученное – 870 мг/т) и GXR-6 (аттестованное – 940 мг/т, полученное – 800 мг/т); теллура – СО GXR-6 (аттестованное – 18 мг/т, полученное – 23 мг/т).

Таблица 1

**Средние содержания S, Se и Te в донных отложениях притоков Южного Байкала**

Объект	S, г/т	Se, мг/т	Te, мг/т
Притоки оз. Байкал	1190 (251) <sup>*</sup>	180 (25) 20-579	н.д.
золотоносные притоки	1040(17) <sup>**</sup> 150-6200	157,3 (23) 41,2-407	8,4(22) 1-71
притоки р. Баргузин	1258(20) 180-5200	226 (22) 35,9-607,8	4,4 (22) 1,6-7,3
Кларк в глинах (Григорьев, 2002)	3600	360	10

Примечание. <sup>\*</sup>(Пампура, и др. (1993)), <sup>\*\*</sup>В скобках количество отобранных проб

Из данных таблицы очевидно, что несмотря на близкие друг другу средние значения по каждому объекту, сера, селен и теллур в донных отложениях притоков оз. Байкал распределены неравномерно. Средние значения содержаний S, Se и Te ниже их кларка (для глин). При этом верхние пределы интервалов варьирования содержаний выше кларков. Более детально распределение S, Se и Te в каждом из исследуемых объектов сводится к следующему.

**Притоки оз. Байкал.** Содержание селена в 18 изученных нами притоков оз. Байкал варьируется от 20 мг/т (р. Сарма) до 579 мг/т (протока р. Голоустная). Условно, по территориальному признаку, все исследуемые притоки были разделены на южные, западные и восточные. В табл. 2 приведены данные по притокам, которые вошли в каждую из групп, а также приведен интервал варьирования содержаний селена и его среднее содержание.

Таблица 2

**Содержание селена в донных отложениях притоков оз. Байкал**

Местоположение	Притоки	Содержание Se, мг/т	Среднее содержание Se (мг/т) Интервал варьирования (мг/т), от-до
Южное побережье. Хребет Хамар-Дабан	р. Выдринная	206	134 33-289
	р. Селенга (4)	101	
	р. Большая Речка	289	
	р. Мантуриха	110	
	р. Мишиха	53	
	р. Снежная	33	
Восточное побережье. Хребет Улан-Бургасы	р. Турка	97	147 <10 - 289
	р. Налимовка	282	
	р. Максимиха	229	
	р. Баргузин (2)	64	
Западное побережье. Хребет Приморский	р. Анга	218	234 31-561
	р. Голоустная (2)	561	
	р. Сарма	20	
	р. Кучелга	450	
	р. Харгу	51	
	р. Култун	31	
	р. Бугульдейка (2)	112	

Из представленных данных очевидно, что несмотря на большой интервал колебаний количеств селена в притоках, его средние содержания близки друг к другу, а максимальные наблюдаются в притоках западного побережья (как и среднее) и приурочены к Приморскому хребту.

**Золотоносные притоки.** Средние содержания S, Se и Te и интервалы варьирования в донных отложениях золотоносных притоков приведены в табл. 3.

Наибольший разброс содержаний серы и селена наблюдается в р. Большие Коты, а теллура в р. Малые Коты. Минимальные содержания серы (150 г/т) и селена (31 мг/т) в р. Сенная, максимальные (S - 6200 г/т и Se - 407 мг/т) – в р. Большие Коты; максимальное содержание теллура (71 мг/т) выявлено в р. Малые Коты. Распределение средних содержаний S и Se в каждом объекте совпадает с

местоположением притоков (чем севернее расположен приток от р.Черная, тем в нем ниже среднее содержание исследуемых элементов, кроме р. Варначка).

Таблица 3

**Средние содержания S, Se и Te в золотоносных притоках оз. Байкал (р-он Больших Котов)**

Место отбора	S, г/т	Se, мг/т	Te, мг/т	Количество проб
р. Черная	н.д.	206,8 96-336	3,5 2,9-4,3	4
р. Большие Коты	2806 430-6200	198 109-407	7,4 1-20	5
р. Малые Коты	355(4) 240-480	120,7 (4) 77-164	20 2,5-71	5
р. Варначка	н.д.	372	н.д.	1
р. Сенная	334(5) 150-990	107,7 41-177	7,9 1,2-22	6
р. Нижняя	187 150-240	98,4 90-109	2,2 2,0-2,5	3

*Притоки р. Баргузин.* По содержанию S, Se и Te притоки р. Баргузин разделяются на левое и правое побережье. В табл. 4. приведены данные по их содержанию в донных отложениях притоков р.Баргузин.

Таблица 4

**Содержание S, Se и Te в донных отложениях притоков р. Баргузин**

Местоположение	Притоки	S, г/т	Se, мг/т	Te, мг/т
Левые притоки, стекающие с Икатского хребта	р. Большая Гусиха	1100	98	5
	р. Малая Гусиха	1400	199,5	6,4
	р. Сувохин	930	219	3,4
	р. Борогол	180	<10	2,2
	р. Мондой	3200	116	6,7
	р. Ина (2)	410	78	5,7
	р. Суво	570	110	4,9
	р. Уро	770	105	4,9
	р. Читкан	310	49	3,9
	р. Кулунтай	н.д.	203	4,7
Правые притоки, стекающие с Баргузинского хребта	р. Улюнчиткан	710	303	1,6
	р. Улюн	580	157	4,9
	р. Банная	870	235	3,5
	р. Гремячая (2)	3550	196	5,8
	р. Винная	2400	523	4,0
	р. Журавлиха	1400	520	5,8
	р. Адамовка	1600	608	2,8
	р. Алтан	760	322	2,4
	р. Нестериха	710	286	2,7

Из табл. 4 очевидно, что за редким исключением в правых притоках содержания серы и селена выше, чем в левых, что подтверждается сравнением средних значений на рис. 1.

Средние содержания теллура находятся практически на одном уровне, с небольшим превышением в левых притоках р. Баргузин, стекающих с Икатского хребта.

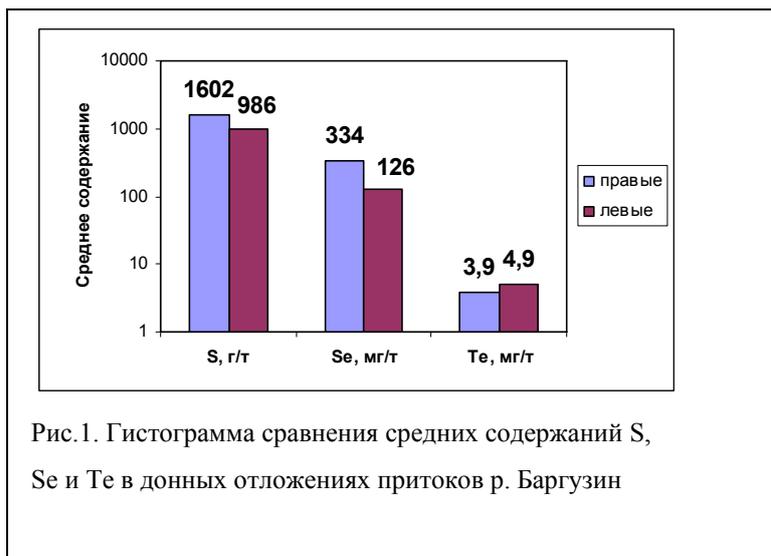


Рис.1. Гистограмма сравнения средних содержаний S, Se и Te в донных отложениях притоков р. Баргузин

**Выводы.** Содержание S, Se и Te в донных отложениях притоков Южного Байкала в три и два (Te) раза ниже кларка этих элементов в осадочных породах (глины), что является следствием относительно низких содержаний элементов в древних изверженных и метаморфических породах бассейнов стока рек Прибайкалья. Средние содержания серы в донных отложениях притоков сопоставимы со средним составом современных донных осадков оз. Байкал (838 г/т) и близко к содержанию в алевритовых илах (1044 г/т) и восстановленных осадках (1167 г/т) озера. Установлено повышенное содержание селена в притоках оз. Байкал, стекающих с Приморского хребта, по сравнению с притоками формирующимися в хребтах Хамар-Дабан и Улан-Бургасы. Более высокие содержания селена выявлены в притоках р. Баргузин, стекающих с Баргузинского хребта, по отношению к притокам, формирующимся в Икатском хребте. Установленные содержания селена в донных отложениях притоков наряду с его низкими содержаниями в других природных средах Прибайкалья (в воде оз. Байкал  $0,8 \text{ мкг/дм}^3$ , почвах района истока р. Ангары – 26-230 мг/т), подтверждает принадлежность изученной территории к селендефицитной биогеохимической провинции. Впервые, наряду с селеном

выявлены содержания теллура, которые в большинстве проб не превышают кларк осадочных пород (10 мг/т). Вместе с тем симптоматично, что «ураганные» концентрации теллура (до 71 мг/т) установлены в трех золотоносных притоках озера, в устьях которых добывали россыпное золото. Этот факт свидетельствует не только о том, что теллур является спутником золота, но и служит поисковым признаком на золото в литохимических потоках рассеяния.

#### *Литература*

- Григорьев Н. А.* О кларковом содержании химических элементов в верхней части континентальной коры // Литосфера.-2002.- №1.-С. 61-71.
- Пампура В. Д., Кузьмин. М. И., Гвоздков А. Н. и др.* Геохимия современной седиментации озера Байкал // Геология и геофизика.-1993.- Т. 34, № 10-11.- С. 52-67.

## ИЗМЕНЕНИЕ СРЕДНЕГОДОВЫХ ТЕМПЕРАТУР ВОЗДУХА В ПРИБАЙКАЛЬЕ ЗА ПОСЛЕДНИЕ 40 ТЫС. ЛЕТ.

С.С. Кострова

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Известно, что изотопный состав кислорода створок диатомовых водорослей определяется двумя основными факторами: температурой и изотопным составом воды, в равновесии с которой образуются (Labeuque, 1974; Leng et al., 2004).

Согласно уравнению Л. Лабейре  $t^{\circ}\text{C} = 5 - 4,1(\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} - 40)$  (Labeuque, 1974), с ростом температуры воды при неизменном ее изотопном составе кислорода происходит уменьшение изотопного состава кислорода створок.

Однако проведенные нами исследования показали, что, наоборот, в теплые периоды значения  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$  оз. Байкал повышаются, а в холодные – понижаются (Калмычков и др., 2004; Kostrova et al., 2005). По всей видимости, температура воды, в которой происходит развитие створок, не определяет изотопный состав кислорода ископаемых байкальских диатомей. На наш взгляд, это связано, с тем, что основная масса диатомовых водорослей на Байкале развивается в подледный период (Поповская и др., 2002; Галазий, 2004), практически в «термостате», при температуре воды, не превышающей  $3^{\circ}\text{C}$  (Гранин и др., 1999; Поповская и др., 2002). Логично предположить, что в теплые и холодные периоды температура воды, при которой развивались байкальские диатомеи, оставалась одинаковой. Это означает, что значения  $\delta^{18}\text{O}$  байкальских диатомей будут в основном определяться изотопным составом воды, в которой происходили развитие и рост диатомовых.

Учитывая огромную площадь водосбора и заметную разницу в изотопном составе рек, впадающих в Байкал с севера ( $-21,8\text{‰}$  –  $-19,8\text{‰}$ ) и юга ( $-17,4\text{‰}$  –  $-15,8\text{‰}$ ) (Seal et al., 1998; Morley et al., 2005), нельзя исключить, что изменения изотопного состава кислорода в байкальской воде были обусловлены сменой гидрологического режима. Высказывалось, в частности, предположение (Morley et al., 2005), что обеднение створок  $^{18}\text{O}$  во время оледенения связано с увеличением стока северных рек (прежде всего, Верхней Ангары) и уменьшением или прекращением стока р. Селенги, впадающей в Байкал с юга (Гольдберг и др., 2005). Не исключая возможности некоторой гидрологической перестройки, мы полагаем, однако, что этот фактор не может быть определяющим. Разница в изотопном составе кислорода байкальских диатомей из холодных и теплых горизонтов (5 – 6‰)

сопоставима с той, которая установлена между последним оледенением и голоценом на других континентах (Stuver et al., 2000; EPICA, 2004; Thompson et al., 1995; Thompson et al., 1997; Hu et al., 2003). Вероятно, эта величина является общим параметром, характеризующим глобальное изменение температуры атмосферы при переходе от холодного периода к теплему.

Независимость изотопного состава створок байкальских диатомей от температуры воды позволяет с помощью уравнения Л. Лабейре оценить изменение изотопного состава кислорода байкальской воды при заданных температурах (рис. 1). Подобный прием с использованием значений  $\delta^{18}\text{O}$  бентосных фораминифер был применен для расчета  $\delta^{18}\text{O}$  морской воды (Фор, 1989).

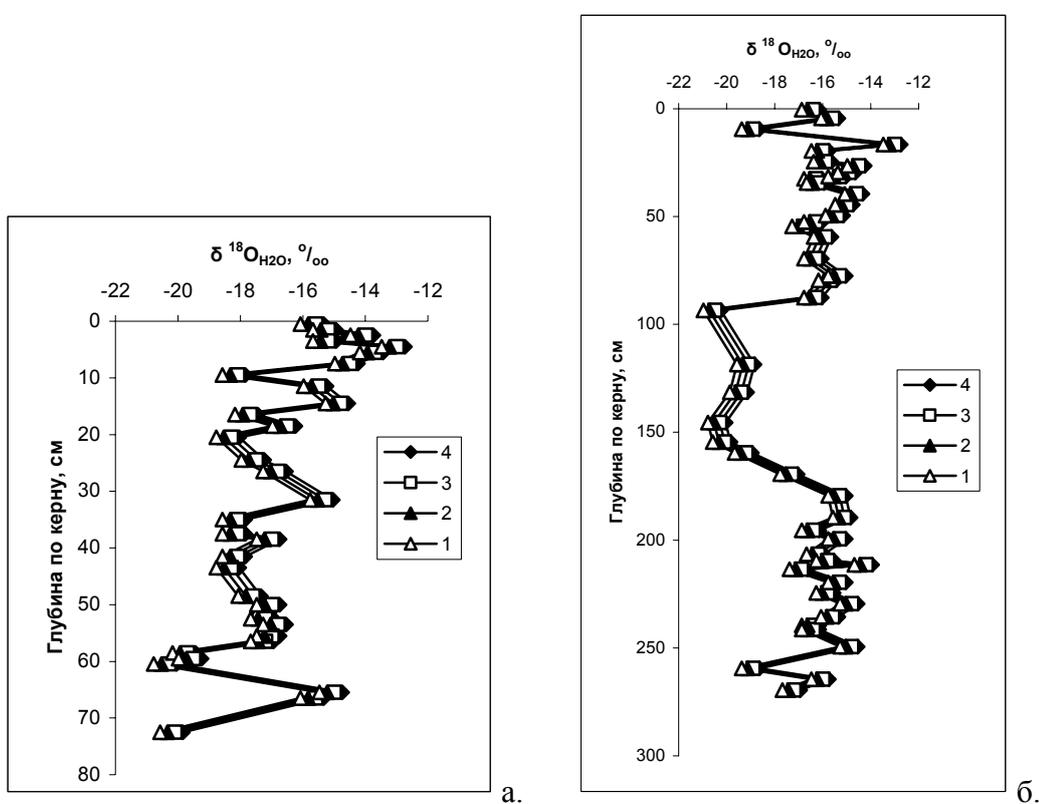


Рис. 1. Изменение изотопного состава байкальской воды в периоды потеплений и похолоданий по результатам исследования кернов: а. – 10GC-1 (Академический хребет); б. – 17GC-1 (Малое Море). (1 – при температуре воды 1°C; 2 – при температуре воды 2°C; 3 – при температуре воды 3°C; 4 – при температуре воды 4°C).

На наш взгляд, оценить среднегодовые температуры воздуха, исходя из полученных нами данных по изотопному составу створок ископаемых диатомей, весьма сложно, однако возможно оценить разницу температур в периоды ледниковый и межледниковый, тенденцию к похолоданию и потеплению.

Если предположить, что изотопный состав байкальской воды определяется только изотопным составом атмосферных осадков, тогда согласно выводу

Дансгорда, который показал, что между среднегодовыми значениями  $\delta^{18}\text{O}$  в атмосферных осадках и среднегодовой температурой наблюдается очень четкая линейная зависимость  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cp}} = 0,695t_{\text{cp}} - 13,6$  (Фор, 1989), можно оценить изменение среднегодовых значений температур воздуха в Прибайкалье (рис. 2).

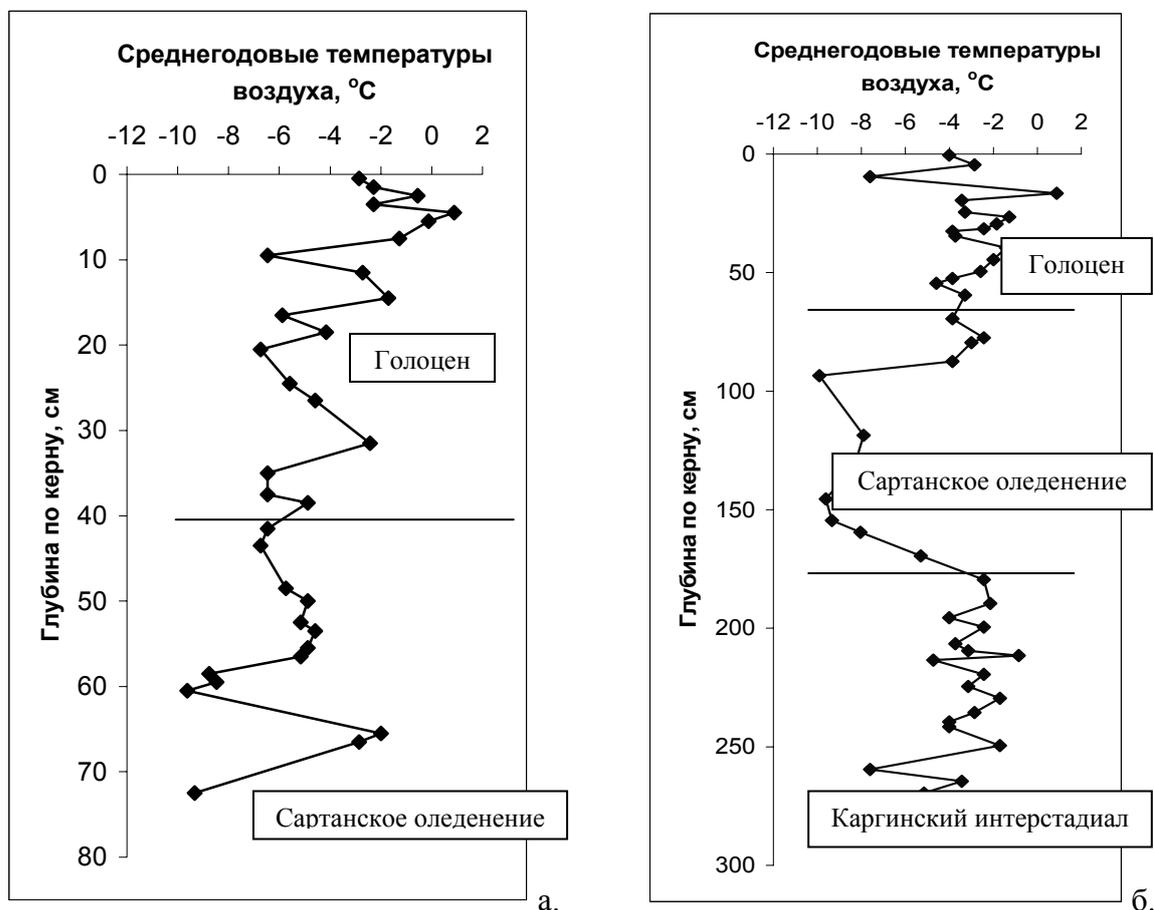


Рис. 2. Изменение среднегодовых температур воздуха в Прибайкалье по результатам исследования кернов: а. – 10GC-1 (Академический хребет); б. – 17GC-1 (Малое Море).

Рис. 2 показывает, что среднегодовые температуры воздуха для голоцена составили  $-1 - -3^{\circ}\text{C}$ , для сартанского оледенения  $-6 - -8^{\circ}\text{C}$ .

Сделанные нами оценки очень приблизительные и не строгие, однако, они довольно хорошо согласуются с ранее полученными результатами (Шимарев и др., 1996; Воробьева и др., 1990; Bezrukova et al., 2005).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 02-05-64781) и Лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН (Проект № 132).

## Литература

- Leng M.J., Marshall J.D. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives // *Quat. Sci. Rev.*- 2004.- Vol. 23.- P. 811–831.
- Labeyrie L. New approach to surface seawater paleotemperatures using  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in silica of diatom frustules // *Nature.*- 1974.- Vol. 248, N 5.- P.40-42.
- Калмычков Г.В., Покровский Б.Г., Кострова С.С. Вариации изотопного состава кислорода в створках диатомовых водорослей из осадков оз. Байкал и изменения климата Центральной Азии в позднем плейстоцене-голоцене // Тезисы докладов XVII Симпозиума по геохимии изотопов (6-9 декабря 2004 г.).- Москва.- 2004.- С.104-105.
- Kostrova S., Kalmychkov G., Pokrovsky B. First data on isotope oxygen composition of diatom valves of Lake Baikal // Abstract of the 4th International Symposium on Terrestrial Environmental Changes in East Eurasia and Adjacent Areas (December 6-10, 2005).- Republic of Korea, Gyeongju.- 2005.- P 103.
- Поповская Г.И., Генкал С.И., Лихошвай Е.В. Диатомовые водоросли планктона озера Байкал: Атлас-определитель.- Новосибирск: Наука, 2002. -168с.
- Галазий Г.И. Байкал в вопросах и ответах.-Иркутск: Изд-во «Облмашинформ».- 2004.- 304 с.
- Гранин Н.Г., Джусон Д., Гнатовский Р.Ю. и др. Турбулентное перемешивание вод озера Байкал в слое, непосредственно примыкающем ко льду, и его роль в развитии диатомовых водорослей // Доклады АН СССР.-1999.-Т. 366. №6.-С. 835-839.
- Seal R.R., Shanks W.C. Oxygen and hydrogen isotope systematics of Lake Baikal, Siberia: implications for paleoclimate studies // *Limnol. and Oceanogr.*-1998.-Vol. 43.- P. 1251–1261.
- Morley D.W., Leng M.J., Mackay A.W. et al. Late glacial and Holocene environmental change in the Lake Baikal region documented by oxygen isotopes from diatom silica // *Glob. Planet. Change.*- 2005.- Vol. 46.- P. 221–233.
- Гольдберг Е.Л., Чебыкин Е.П., Воробьева С.С. и др. Урановый сигнал влажности палеоклиматов в осадках озера Байкал / ДАН.- 2005.- Т.400, № 1.- С. 72-77.
- Stuver M., Grootes P.M. GISP 2 oxygen isotope ratios // *Quat. Res.*-2000.-Vol. 53.- P. 277–284.
- EPICA. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core // *Nature.*-2004.-Vol. 429. P. 623–628.
- Thompson L.G., Mosley-Thompson E., Davis M.E. et al. Late Glacial stage and Holocene tropical ice core record from Huascarán, Peru // *Science.*-1995.- Vol. 269.- P. 46–50.
- Thompson L.G., Yao T., Davis M.E. et al. Tropical climate instability: the last glacial cycle from a Qinghai-Tibetan Ice Core // *Science.*-1997.- Vol. 276.- P. 1821–1825.
- Hu F.S., Shemesh A. A biogenic-silica  $\delta^{18}\text{O}$  record of climatic change during the last glacial-interglacial transition in southwestern Alaska // *Quat. Res.*-2003.-Vol. 59.- P. 379–385.
- Фор Г. Основы изотопной геологии/ Пер. с англ.- М.: Мир, 1989.- 590 с.
- Шимарев М.Н., Гранин Н.Г., Куимова Л.Н. Опыт реконструкции гидрофизических условий в Байкале в позднем плейстоцене и голоцене // *Геология и геофизика.*- 1995.- Т. 37, №8.- С. 97–102.
- Воробьева Г.А., Медведева Г.И., Аксенов М.П. Стратиграфия и палеогеография юга Средней Сибири.- Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1990.- С. 10–17.
- Bezrukova E.V., Abzaeva A.A., Letunova P.P. et al. Post-glacial history of Siberian spruce (*Picea obovata*) in the Lake Baikal area and the significance of this species as a paleo-environmental indicator // *Quat. Int.* 2005.- Vol. 136.- P. 47-57.

# СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В ПРОДУКЦИИ ПТИЦЕВОДСТВА В ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

**Е.А. Мамонтова**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Стойкие органические загрязнители (СОЗ) (бифенилы (ПХБ), хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные дибензо-пара-диоксины и дибензофураны) являются целевыми или побочными продуктами хлорорганического синтеза. Они длительно сохраняются в окружающей среде, переносятся на большие расстояния от места их производства или использования, накапливаются по пищевым цепям и оказывают неблагоприятное воздействие на здоровье человека и животных.

Расположение на юге Иркутской области предприятий, являющихся потенциальными источниками СОЗов (хлорорганического синтеза, энергетики, цветной металлургии и др.), а также широкое использование хлорорганических пестицидов (особенно ДДТ и ГХЦГ) в течение длительного времени в качестве инсектицидов привело к накоплению этих токсикантов в абиотических объектах окружающей среды и поступлению их в пищевые цепочки наземных и водных экосистем (Тарасова и др., 1997; Mamontov et al., 2000; Mamontova et al., 2004). Наибольшие концентрации СОЗов обнаружены в объектах живой и неживой природы в районе промышленных городов (особенно г. Усолья-Сибирского). Наряду с промышленным производством достаточно большое развитие в Иркутской области получило сельское хозяйство. Причем расположение сельхозпредприятий и, особенно, дачных и приусадебных хозяйств приближено к крупным промышленным городам, что может приводить к производству высоко загрязненных СОЗами продуктов питания. Иркутская область также является экспортером некоторых видов животноводческой продукции. Например, почти половина производимых на территории Иркутской области куриных яиц и яйцепродуктов вывозится за пределы области (Потребление основных..., 2004). Исследования, проведенные ранее, показали присутствие этих токсикантов в продуктах питания, произведенных на территории Иркутской области (Мамонтова, 2001; Полихлорированные бифенилы..., 2005). Была также найдена взаимосвязь концентраций ПХБ, ПХДД и ПХДФ) в коровьем молоке от концентраций в почвах пастбищ (Mamontova et al., 2004).

Другим видом домашних животных, которые могут в значительной степени накапливать токсиканты, являются домашние птицы. Даже относительно низкие уровни загрязнения окружающей среды могут приводить к аккумуляции СОЗов в тканях птиц и яйцах. Почва играет наиболее важную роль в поступлении этих токсикантов в организм птиц, так как птицам необходимо заглатывать некоторое количество мелких камешков для переваривания пищи. Их количество составляет около 2 %, хотя по некоторым данным может достигать 10 % (Lovett et al., 1998). Кроме того, высокое содержание жиров в яйцах птиц (около 10 % в целом яйце и до 30 % в желтке) способствует накоплению СОЗ.

Цель настоящего сообщения – изучить распределение СОЗов в курином мясе и яйцах, произведенных как на крупных птицефабриках, так и в дачных и приусадебных хозяйствах в Иркутской области.

Для выполнения представленной выше цели были исследованы на ПХБ, ДДТ и его метаболиты и изомеры ГХЦГ мясо кур и яйца, произведенные на трех птицефабриках области (Ангарской, Белореченской и Саянской) и в частных хозяйствах в районе городов Усолье-Сибирское, Иркутск, Братск и поселков Тельма, Качуг, Еланцы и Буреть в 2001-2005 гг. Анализ проводился в лаборатории института геохимии СО РАН, созданной в рамках международного гранта INTAS 2000-00140 и успешно прошедшей интеркалибрацию с зарубежными лабораториями. В работе использовался метод, описанный ранее (Полихлорированные бифенилы..., 2005). Для сравнения использованы данные по содержанию ПХБ в мясе птицы, произведенной на Ангарской птицефабрике в 1997 году (Мамонтова, 2001), а также мясо кур, произведенные в США. Оценка канцерогенного и неканцерогенного дополнительного риска здоровью населения выполнялась по методике, предложенной Агентством по охране окружающей среды США и адаптированной в России.

*Хлорорганические пестициды.* Сумма  $\alpha$  и  $\gamma$ -изомеров ГХЦГ в мясе и яйцах птиц, произведенных в Иркутской области, изменялась от 0,85 до 1,33 и от 0,32 до 39,2 нг/г липидов, соответственно, а сумма ДДТ и его метаболитов (*pp'*-ДДД и *pp'*-ДДЭ) – от 0,52 до 0,73 и от 1,32 до 57 нг/г липидов, соответственно. Наименьшие концентрации ГХЦГ и ДДТ найдены в пробах яиц, произведенных на птицефабрике. Во всех случаях превышения ПДК обнаружено не было, хотя наибольшие концентрации достигали 0,3 и 0,5 ПДК для ГХЦГ и ДДТ. Отношение  $\alpha$  и  $\gamma$ -изомеров ГХЦГ изменяется от 0,48 до 5,3, что говорит об использовании как технического

ГХЦГ, так и более токсичного  $\gamma$ -изомера ГХЦГ (линдана). Отношение  $pp'$ -ДДЭ/ $pp'$ -ДДТ в яйцах кур составило 1,17 – 87. Низкие величины  $pp'$ -ДДЭ/ $pp'$ -ДДТ говорят о возможном относительно недавнем использовании этого пестицида в некоторых частных хозяйствах. Мясо кур из США характеризуется несколько меньшими концентрациями этих пестицидов, преобладанием линдана и более высоким отношением  $pp'$ -ДДЭ/ $pp'$ -ДДТ.

*ПХБ.* Концентрации суммы всех анализируемых ПХБ в мясе птиц на птицефабриках Иркутской области составляли 3,4-5,7 нг/г липидов, в том числе 1,03-1,38 нг/г липидов индикаторных ПХБ. Следует отметить, что концентрации в мясе кур на Ангарской птицефабрике уменьшились по сравнению с 1997 годом в 4 раза. Сумма ПХБ в мясе кур производства США достигает 7,1 нг/г липидов. В куриных яйцах сумма ПХБ изменялась от 10 до 380 нг/г липидов. Наименьшие концентрации обнаружены в яйцах Белореченской птицефабрики и частного хозяйства под Иркутском, наибольшие – в частном хозяйстве в Тельме. В большинстве проб сумма ПХБ не превышали допустимые величины, принятые в Европе (200 нг/г липидов в продуктах питания).

Наибольший вклад в сумму ПХБ вносят ПХБ-28, 74, 95/66, 99, 118, 153, 105, 138 (до 67 %). Распределение гомологов ПХБ в мясе и яйцах кур, произведенных на территории Иркутской области, соответствует распределению гомологов в соволе (техническая смесь ПХБ) или его аналоге Арохлоре 1254 (Ivanov, Sendell, 1991). Исключение составляет проба куриных яиц из Тельмы, в которых больше доля низкохлорированных ПХБ, что, возможно, связано с другой технической смесью ПХБ – трихлорбифенилов или с другой причиной, которую еще необходимо установить. Распределение гомологов ПХБ в мясе кур производства США больше соответствует Арохлору 1248.

*Взаимосвязь пестицидов и ПХБ в куриных яйцах.* Данные, полученные для проб из Белореченской птицефабрики, были исключены из расчетов, так как птицы не находятся на свободном выгуле и поступление СОЗов с почвой, характерной для данного района, ограничено. Сильная и достоверная ( $r > 0,7$  и  $r = 0,88-0,99$ ,  $p < 0,05$ ) корреляционная связь обнаружена между изомерами пестицида ГХЦГ и ДДТ и его метаболитами, что предполагает одновременное поступление их в организм птиц. Слабая связь получена для суммы ПХБ и пестицидами, что предполагает различные источники поступления этих токсикантов.

*Взаимосвязь СОЗов в яйцах кур и в почве (Mamontov et al., 2004).* Отсутствие или слабая связь найдены между пестицидами в куриных яйцах и почвах. Тогда как средняя и сильная корреляционная связь получена для суммы и отдельных конгенов ПХБ, причем для низкохлорированных ПХБ связь достоверна ( $p < 0,05$ ).

*Значение ПХБ в продукции птицеводства для здоровья населения региона.* При использовании в расчетах величин индикаторных ПХБ в мясе и яйцах птицы, произведенных на птицефабриках, с данными продуктами в организм человека поступает 15 и 11 нг/день, что составляет 3 и 2 % от суточной доза поступления индикаторных ПХБ в организм человека в среднем по области, соответственно. Такое поступление ПХБ приводит к 1,15 и 0,74 дополнительным случаям канцерогенных заболеваний на 1 млн. населения, что ниже уровня приемлемого риска (1 случай на 1 млн. населения). Однако, если человек ест мясо и яйца кур, произведенные в частных хозяйствах, эти величины значительно увеличиваются, особенно в районе влияния источника в г. Усолье-Сибирское. Например, при потреблении яиц кур из частного хозяйства в пос. Тельма суточное поступление только индикаторных ПХБ уже составит 430 нг/день, что уже соответствует 1/3 референтной дозы всей суммы ПХБ при потреблении всех видов продуктов.

*Данная работа является первым этапом выполнения исследований о возможности использования домашних птиц как биоиндикатора загрязнения окружающей среды и как показателя степени риска здоровью человека от воздействия этих токсикантов в рамках проекта по Лаврентьевскому конкурсу молодежных проектов СО РАН 2005 года.*

#### *Литература*

- Мамонтова Е.А.* Гигиеническая оценка загрязнения диоксинами и родственными соединениями окружающей среды Иркутской области.-Новосибирск: Изд-во СО РАН. Филиал «Гео». 2001. -141 с.
- Полихлорированные бифенилы (ПХБ) в Байкальском регионе: источники, дальний перенос и оценка риска / Отв. ред М.И. Кузьмин.- Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2005.- 52 с.*
- Потребление основных продуктов питания населением Иркутской области.- Иркутск, 2004.- 31 с.*
- Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Пастухов М.В.* Уровень содержания диоксинов и фуранов в Байкальской нерпе. // Доклады АН СССР.- 1997.- Т. 354, № 5.- С. 713-718.
- Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S.* Tracing the Sources of PCDD/Fs and PCBs to Lake Baikal // Environ. Sci. and Technol.- 2000.- Vol. 34, № 5.- P. 741-747.

- Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N., Kuzmin M.I., MacLachlan M.S.* Persistent organic pollutants in soil and snow from the Lake Baikal Region // *Organohalogen compounds*.- 2004.- Vol. 66.- P. 1327 – 1332.
- Mamontova E.A., Tarasova E.N., Mamontov A.A., Kuzmin M.I., Chuvashv U.A., McLachlan M.S.* PCBs, HCHs and DDTs in cow's milk and soil of pasture from the Irkutsk Region, Russia // *Organohalogen compounds*.- 2004.- Vol. 66.-P. 1974 – 1980.
- Lovett A.A., Foxall C.D., Creaser C.S., Chewe D.* PCB and PCDD/DF concentrations in egg and poultry meat samples from known urban and rural locations in Wales and England. // *Chemosphere*.- 1998.- Vol. 37. - P. 1671-1685.
- Ivanov V. and Sandell E.* Characterization of polychlorinated biphenyl isomers in Sovol and Trichlorodiphenyl formulations by high-resolution gas chromatography with electron capture detection and high-resolution gas chromatography - mass spectrometry techniques // *Environ. Sci. and Technol.*- 1992.- Vol. 26.- P. 2012-2017.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ВЛИЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА

**С.В. Пешкова, И.В. Большаков**

*Иркутский государственный медицинский университет.  
Научный руководитель: доктор медицинских наук, доцент  
Л.М. Яновский*

Под влиянием биогеохимических идей В.И. Вернадского сформировалась новая область знаний - геохимическая среда и здоровье (А.П. Виноградов, 1949; В.В. Ковальский, 1947; В.М. Мещенко, 1968; А.П. Авцын, 1972; В.В. Ермаков, 1999; Л.М. Яновский, 2003). Нельзя не согласиться с мнением В.И. Вернадского, который подчеркивал, что все живое тесно связано с земной корой ее геологией и геохимией, что отделение живых организмов от разнообразных, в том числе и неорганических факторов внешней среды, может быть только условным. Последователи учения В.И. Вернадского на конкретных примерах доказали теснейшую связь между такими науками, как геохимия и биохимия. Под его руководством, А.П. Виноградовым была организована экспедиция в очаг эндемического остеоартроза – урвской Кашина – Бека болезни в Забайкалье, вызываемой геохимическими факторами природной среды. Это было первое в мире натурное исследование по выявлению действия геохимических особенностей местности на человеческий организм. Вопрос влияния окружающей среды на здоровье человека и геохимические предпосылки развития различного рода патологии интересовал не только ученых медиков. А.П. Виноградов (1938) обобщая данные по изучению эндемических заболеваний человека, животных и растений пришел к выводу, что причиной их возникновения является избыток или недостаток того или иного химического элемента. В последующем эта группа заболеваний получила название биогеохимических эндемий. К настоящему времени сложилось 4 основных направления, по которым осуществляется изучение этой группы болезней, причин и условий их возникновения (Е.И. Игнатьев, 1968). Первым из них является изучение биогеохимических провинций и геохимии ландшафтов, в том числе их географического положения и границ. Вторым направлением является изучение заболеваемости населения отдельными нозологическими формами, возникновение которых связано с избытком или недостатком элементов во внешней среде. Третье направление изучает влияние отдельных, наиболее активных химических элементов на функции различных органов и систем. Наконец, четвертым направлением является углубленное изучение источников поступления химических

элементов в организм человека (В.М. Мещенко, 1968). Каждое из направлений, представляет собой самостоятельную отрасль исследований и в то же время является неотъемлемой частью таких наук, как медицинская география и географическая патология.

Эндемические заболевания - явление довольно распространенное. Существует два вида эндемий. Первый связан с недостатком химических веществ (гипомикроэлементозы), вызываемых фторидом, йодом, кальцием, кобальтом, дефицит которых в различных объектах окружающей среды является причиной таких состояний как кариес зубов, эндокринные заболевания, акальтозы, ломкость костей, анемии и др. Другой тип эндемий обусловлен, чаще всего, избытком минеральных веществ (гипермикроэлементозы), абсолютным или относительным (фтора, молибдена, стронция, никеля). Примером таких эндемий служит флюороз зубов, урвская Кашина- Бека болезнь, эндемическая подагра, борные энтериты у животных, слепота, связанная с избытком никеля. Возникновение и развитие эндемических заболеваний, обусловлено не только уровнем химических элементов, но и количественно – качественным их соотношением во внешней среде. Уровень миграции химических элементов в почве, коре выветривания континентальных отложениях, во многом, является определяющим моментом в развитии биогеохимических эндемий. Следует отметить, что территориальные особенности распространения и клинического течения присущи не только эндемической патологии. Имеются данные, говорящие о территориальных различиях в распространении массовых заболеваний человека, таких как атеросклероз, ишемическая болезнь сердца, болезни желудка, сахарный диабет, злокачественные новообразования и т.д. Таким образом, биогеохимические особенности некоторых территорий являются неблагоприятным фоном для течения этих заболеваний (В.М. Мещенко, 1968; А.П. Авцын, 1972). В этой связи велико значение исследований В.В. Ковальского (1950, 1957, 1958, 1960), который считал необходимым более активно изучать изменения обмена веществ у живых организмов в различных биогеохимических условиях. Важным шагом в изучении эндемий было создание схематической карты биогеохимических зон и провинций с нанесением на ней ареалов распространения данного вида патологии. Позже схематическое районирование территории бывшего СССР было сделано И.А. Перельманом и Ю.В. Шарковым (1957). Авторы выделяют четыре биогеохимические провинции и семь подпровинций. Согласно схеме Иркутская область отнесена к провинции кислых и

нейтральных почв и вод. Кроме того, на территории Прибайкалья выделяют 16 классов природных ландшафтов – 15 таежных и лесостепной с островной степью, каждый из которых имеет собственный биогеохимический фон (А.И. Перельман, 1989). Разграничение территории на ландшафты позволяет выделить наиболее тесные связи организма со средой обитания.

Ландшафт представляет собой системообразующий природный комплекс, отражающий собой картину взаимосвязи составляющих его компонентов (почв, вод, растительности) (Б.Б. Польшов, 1946).

В учении о геохимии ландшафта так же имеются понятия о дефицитных и избыточных элементах, избыток или недостаток которых может приводить к формированию биогеохимических провинций. Ландшафты, с их биогеохимическими характеристиками, являются многокомпонентной системой, конечной целью изучения которых должно быть выяснение условий жизни человека (А.И. Перельман, 1961). Целесообразным является изучение геохимии ландшафтов с медико-географических позиций, с учетом возможности коррекции геохимических условий и использования природных ресурсов для улучшения здоровья населения.

Связующим звеном между компонентами ландшафта является вода. Определенные концентрации макро- и микроэлементов, находящихся в почве и воде того или иного ландшафта, могут различным образом влиять на состояние организма человека. Достаточно подробно изучено действие такого элемента, как фтор. Основным источником поступления фторидов в организм человека, является вода. Считается, оптимальная концентрация фтора в воде равна – 1,0 мг/л. Разнообразно содержание фтора в минералах. Так, криолит содержит 54,3%, флюорит (плавиковый шпат) - 48,7%, слюда – 9,4%, различные фосфориты и апатиты от 0,1% до 6% и т. д. (Л.М. Яновский, 2000) Минимальное потребление фтора наблюдается в местности, где нет богатых фторидами почв и вод. Увеличение содержания фтора в организме наблюдается в районах с жарким климатом, где имеется повышенное потребление воды. Так же как и ряд других элементов, фтор в высоких концентрациях может оказывать токсическое действие на организм. Проникая в организм фтор, стимулирует образование органических соединений фосфора в почках и печени, малые дозы его усиливают кальцификацию костей, предупреждают возникновение кариеса зубов, способствуют заживлению костных травм, оказывают благоприятный эффект при остеомиелитах, при нарушении роста волос и ногтей. Неорганические соединения фтора применяются для профилактики

стоматологических заболеваний. Существуют геохимические предпосылки к возникновению такого заболевания как глаукома, которое развивается на фоне повышенного содержания в крови таких элементов, как цинк, железо и кобальт. Наиболее интенсивные очаги глаукомы в Иркутской области размещены в лесостепном геохимическом ландшафте (Н.И. Жданова, 1968). Уролитоаз так же следует отнести к биогеохимической патологии. Большое распространение это заболевание получило на территории лесных или лесостепных ландшафтов с кальциево-натриевым уровнем водной миграции (А.Н. Перельман, 1961). Для этого типа ландшафта наиболее типичны достаточность в почвах меди и йода с одновременным дефицитом калия и бора (В.М. Борисова, 1968).

К заболеваниям с природно-территориальной очаговостью относится и стоматологическая патология, клинические проявления которой находятся в тесной зависимости от геохимических условий ландшафтов (Л.М. Яновский, 2003). Высокая степень кариесогенной активности присуща таежным - глеевым ландшафтам, средняя таежным карбонатным, низкая – лесостепным. Различный микроэлементный состав по-разному влияет на характер обменных процессов в организме. Одним из показателей состояния организма, является возраст прорезывания постоянных зубов. Зубы в период формирования и роста находятся под влиянием разнообразных факторов внешней и внутренней среды. Процесс прорезывания постоянных зубов указывает на уровень морфологического развития и в определенном возрасте может быть важным дополнительным критерием оценки физического развития.

К настоящему времени изучено влияние геохимии ландшафтов на пораженность зубов кариесом, флюорозом и на распространение другой стоматологической патологии. Изучению влияния геохимических особенностей местности на формирование постоянного прикуса у человека проведено очень мало исследований. Имеются данные о действии фторидов, избыточное количество которых оказывает токсическое действие на организм и тормозит процессы прорезывания зубов (Е.Н. Иванова, 1997). Снижение возраста прорезывания постоянных зубов, в свою очередь, обуславливает их относительно меньшую резистентность к кариесу (Г.В. Базиян, 1971). Все большую актуальность для практического здравоохранения приобретает профилактическая направленность. Объективные представления о реально существующих сроках прорезывания постоянных зубов у детей конкретного региона и факторах, влияющих на этот

процесс, несомненно, важны. Есть все основания предполагать, что достоверное знание биогеохимических особенностей территорий, выявление их влияния на возраст прорезывания постоянных зубов позволит планировать и проводить дифференцированные по времени и очередности профилактические мероприятия, что скажется на их эффективности. Таким образом, можно сделать вывод, что развитие междисциплинарных научных разработок даст возможность, повысить уровень понимания проблемы взаимодействия организма человека и окружающей его природы.

### *Литература*

- Авцын А.П.* Введение в географическую патологию.- М.: Медицина, 1972.- 328с.
- Виноградов А.П.* Биогеохимические провинции и эндемии // Докл. АН СССР.- 1938.- Т. 18, №4-5. - С.283-286.
- Жданова Н.И.* О географическом распространении глаукомы в Иркутской области // географические аспекты некоторых эндемических болезней в Сибири и на Дальнем Востоке. - Л.: Наука, 1968. - С. 122
- Ковальский В.В.* Геохимическая экология. - М.: Наука, 1974. - 229с.
- Меценко В.М.* Биогеохимическая ситуация в Сибири и на Дальнем Востоке и эндемические заболевания человека // Географические аспекты некоторых эндемических болезней в Сибири и на Дальнем Востоке. - Л.: Наука, 1968.- С. 5-46.
- Иванова Е.Н.* Кариез зубов и его профилактика в условиях биогеохимического избытка фтора и молибдена: автореф. дис... д-ра мед. наук. - Иркутск, 1997. - 30 с.
- Игнатъев Е.И.* Медико-географические аспекты проблемы биогеохимических эндемий // Географические аспекты некоторых эндемических болезней в Сибири и на Дальнем Востоке. Л. Наука, 1968. С. 130-138.
- Перельман А.И., Шаров Ю.В.* Опыт выделения на территории СССР провинций и районов с различным условием проведения геохимических поисков // Геохимические поиски рудных месторождений СССР. -М.: Госгеолтехиздат, 1957. - С. 104-107.
- Яновский Л.М.* Клинико-гигиенический анализ распространения неинфекционной патологии в Прибайкалье в зависимости от природных условий (на примере стоматологических заболеваний): автореф. дис... д-ра мед. наук.- Иркутск, 2003. - 41с.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ

### ИЗУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

**И.Н. Герасимов**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

В настоящее время в физике и химии твердого тела для анализа особенностей микроструктуры и морфологии (вплоть до атомного разрешения), а также свойств поверхности макрообразцов широко используются методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Как известно, к ним относятся сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и более десятка разновидностей атомно-силовой микроскопии (АСМ), основанных на различных видах взаимодействия между иглой (сканом) и поверхностью образца - механического, электрического, магнитного, теплового и др. Несмотря на высокую информативность этих методов, их применение для исследования дисперсных систем сталкивается с определенными трудностями, обусловленными повышенными требованиями к поверхности исследуемых образцов, которые особенно трудно реализуемы в минеральных системах. В случае СТМ поверхность должна быть токопроводящей, а в случае АСМ твердые частицы должны быть жестко связаны с подложкой, иначе при сканировании поверхности игла скана будет "вязнуть" в образце. **Поэтому цель данной работы заключалась в разработке методов пробоподготовки токонепроводящих ультрадисперсных порошков для изучения их СЗМ.**

Исследования проводились на приборе СММ-2000Т (ЗАО «КПД», г. Зеленоград) в обычных условиях: на воздухе, при нормальной температуре и давлении. У приборов данного типа максимальная область сканирования по  $x$ ,  $y$  составляет -  $15 \times 15$  мкм<sup>2</sup>, по  $z$  – 2 мкм. Максимально возможное разрешение в СТМ режиме до 0,3 нм, в АСМ до 3 нм. АСМ исследования проводились в контактной моде.

В качестве объектов исследования использовались химреактив  $Al_2O_3$  марки ч.д.а., из которого методом седиментации в спирте выделялась размерная фракция менее 10 мкм, и твердый осадок снежного покрова разных районов Иркутской области. Последний делился на две части – осадок, улавливающийся фильтром (синий цвет), и прошедший через него (размер частиц менее 20 мкм). Данные образцы размещались на подложках с различным морфологическим рисунком

поверхности и кристалличности - монокристаллы LiF, синтетической слюды и термостойкой пленки для лазерных принтеров (рис.1), на которые предварительно методом магнетронного напыления наносились тонкие пленки металлов (Mo, W или Cu).

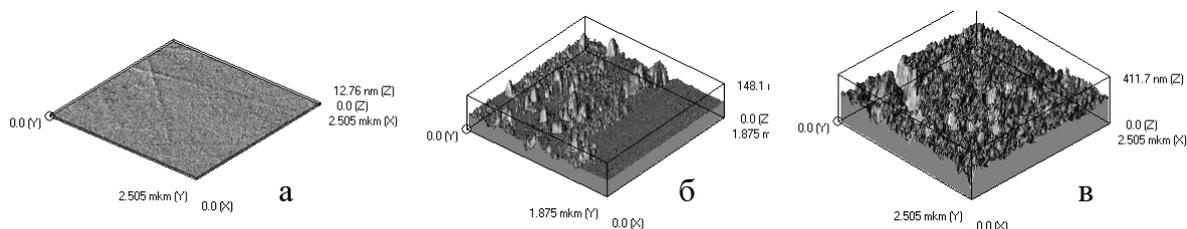


Рис. 1. Исходная морфология поверхности токонепроводящих подложек, используемых в исследованиях методом СЗМ. а – синтетическая слюда, б – монокристаллы LiF, в-термопленка для лазерных принтеров.

Далее такими же металлическими пленками покрывалась поверхность исследуемых образцов. Толщина пленок подбиралась таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить достаточную электропроводность и сплошность (плотность) пленок для стабильной работы в СТМ и АСМ режимах, а, с другой стороны, минимизировать возникающий при этом собственный рельеф пленок. Напыление металлов на минеральные матрицы проводили в вакууме при температурах 300-500°C, время выдержки при заданной температуре варьировали в пределах от 20 до 60 мин, время напыления от 1 до 4 мин, расстояние от магнетрона до подложки составляло 3 см. Напыление на термопленку проводили без нагрева подложки.

Среди изученных методом АСМ подложек наиболее приемлемой, с точки зрения, минимизации собственного рельефа, который, безусловно, отрицательно сказывается при интерпретации данных СЗМ, является синтетическая слюда. В отличие от термопленки и монокристаллов LiF (рис.1), она обладает характерным и минимальным рельефом, который не имеет объектов, сопоставимых с дисперсными фазами или нанофазами. В определенной степени термопленка также удовлетворяет этому критерию, но ее использование ограничено температурным интервалом (до 200°C).

Проведенное методом СЗМ исследование тонких пленок металлов показало, что шероховатость в пределах 2-3 нм достигается при напылении Mo и W на нагретую подложку из синтетической слюды (см. рис. 2, 3).

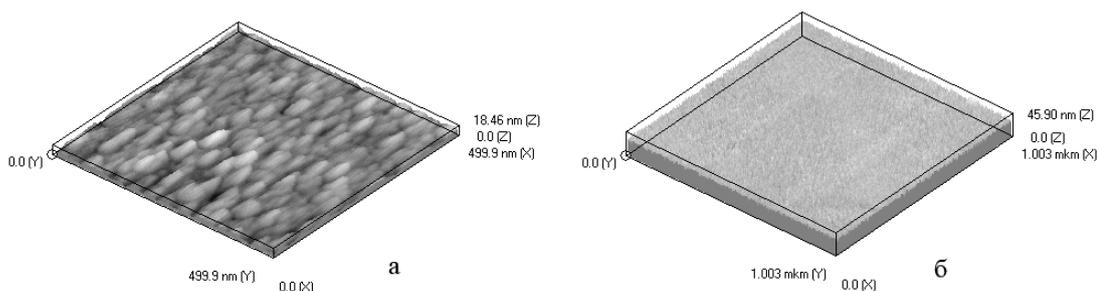


Рис. 2. Морфология поверхности тонкой пленки W на синтетической слюде; а - АСМ режим, б – СТМ режим.

При этом оказалось, что морфологический рисунок поверхности тонких пленок на одной и той же подложке, проявляющийся в режимах СТМ и АСМ, на первый взгляд, различен (сравни рис.2а и 2б). Однако статистическая обработка изображений по шероховатости поверхности в разных направлениях, распределению объектов по размерам и форме показывает близкие значения для обоих режимов сканирования. Это связано, по-видимому, с разной разрешающей способностью этих методов (напомним, что в СТМ режиме она выше). В АСМ режиме более ярко проявляются грубые контуры объектов. В то время как, в СТМ режиме лучше видны тонкие особенности рельефа поверхности. Различия между тонкими пленками, полученными при напылении разных металлов на одинаковые подложки, значительно существеннее. Медные пленки обладают высокой пористостью по сравнению с плотными (компактными) пленками из вольфрама или молибдена. Последние, представлены на рис. 2б и 3. Таким образом, можно сделать вывод о том, что перспективными, с точки зрения, создания оптимальных условий для работы в СТМ И АСМ режимах будут W и Mo пленки.

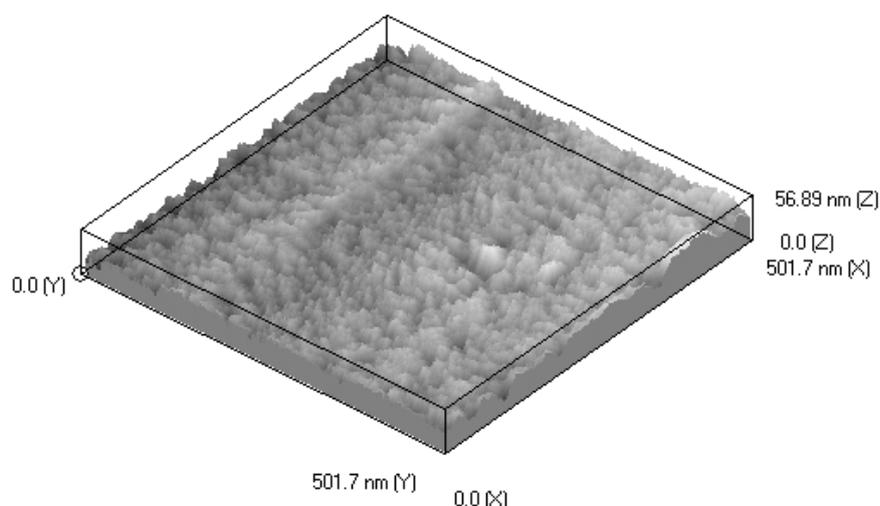


Рис. 3. Морфология поверхности тонкой пленки Mo на синтетической слюде. СТМ режим.

В качестве модельного объекта для отработки методики исследований дисперсных систем методом СТМ нами были выбраны частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Хорошо известно, что  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученный разными методами (например, при электрохимическом окислении алюминия), обладает глобулярной структурой, а отдельные частицы, характеризуются повышенной пористостью (Paredes J.I. et.al., 2003). Результаты СТМ сканирования поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  хорошо согласуются с этими данными (рис. 4). При более высоком разрешении, чем представленное на рис. 4, отчетливо видны отдельные наноразмерные поры, выходящие на поверхность образца.

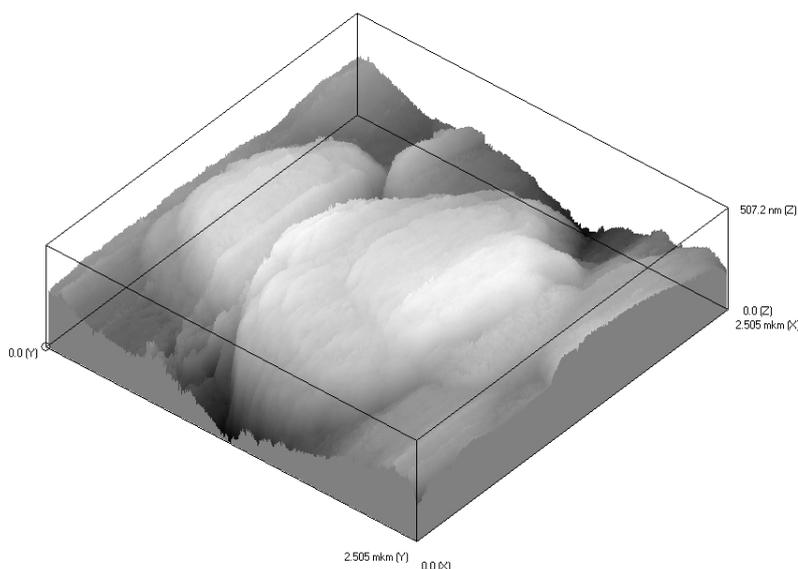


Рис. 4. СТМ-изображение частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Напыление Mo, образец нанесен на синтетическую слюду.

Интересные особенности морфологии поверхности установлены на образцах твердого осадка, выделенного из снежного покрова местности с высокой техногенной нагрузкой (г. Усолье-Сибирское, Иркутская область). В первой серии образцов (рис. 5а) обнаруживается сильное взаимодействие субмикронных частиц с поверхностью более крупных частиц (размером более микрона). Они в ряде случаев образуют пористую оболочку вокруг основной частицы. По-видимому, наблюдаемые субмикронные частицы имеют техногенное происхождение, поскольку, обладая развитой и активной поверхностью, они предрасположены к агрегированию, как между собой, так и на поверхности других частиц. Это достаточно отчетливо видно на рис. 5б. Здесь показаны типичные пористые образования из частиц того же осадка, прошедших через синий фильтр.

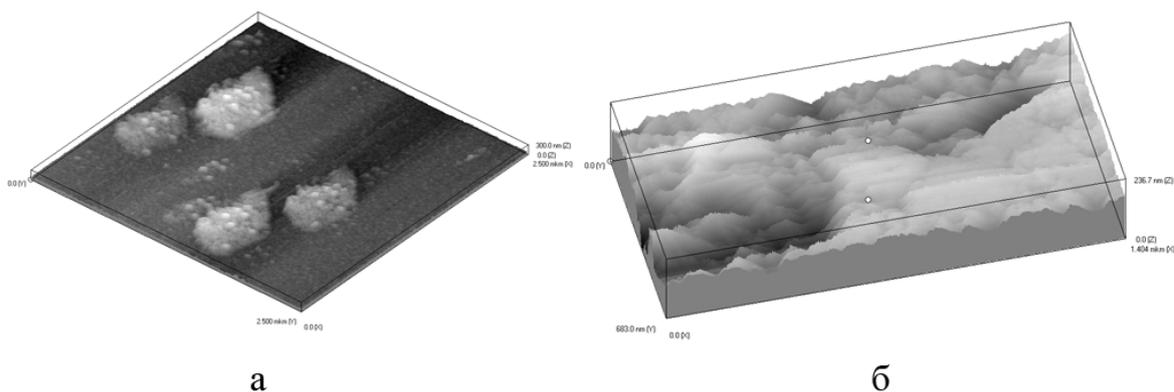


Рис. 5. СТМ-изображение частиц из твердого осадка снежного покрова (г. Усолье-Сибирское, Иркутская область): а – частицы, улавливаемые синим фильтром; б – частицы, прошедшие через синий фильтр. Напыление Мо, образцы нанесены на синтетическую слюду.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования, показано, что напыление тонких металлических пленок на ультрадисперсные диэлектрические материалы позволяет приготовить образцы, удовлетворяющие требованиям при работе на сканирующем зондовом микроскопе в СТМ и АСМ режимах. При этом сохраняется информация об особенностях морфологии отдельных объектов размером более 50 нм. Наиболее качественные пленки получены при напылении W и Мо на нагретые до 300-500°C дисперсные образцы.

### *Литература*

Paredes J.I., Martinez-Alonso A., Tauscon J.M.D. Application of scanning tunneling and atomic force microscopies to the characterization of microporous and mesoporous materials //Microporous and Mesoporous Materials. - 2003. – Vol. 65.- P. 93-126.

# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ

С.В. Липко

Институт геохимии СО РАН, Иркутск

В работе рассматривается влияние различных химических компонентов на состав поверхностных оболочек порошкового алюминия, полученного методом газового распыления расплава Al в атмосфере азота и затем отожженного в разных условиях. Изучались порошки со средними размерами частиц 5-7 и около 30 мкм.

С помощью численного моделирования, в рамках концепции «вынужденных» равновесий (Урусов и др., 1997), рассчитана наиболее вероятная комбинация фаз для частиц дисперсного алюминия — Al-AlN- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Об этом также свидетельствуют более высокие содержания азота наиболее дисперсных порошков из рукавного фильтра.

Для данной комбинации фаз, получены зависимости, характеризующие распределение примесных компонент между внешними оболочками (рис.1).

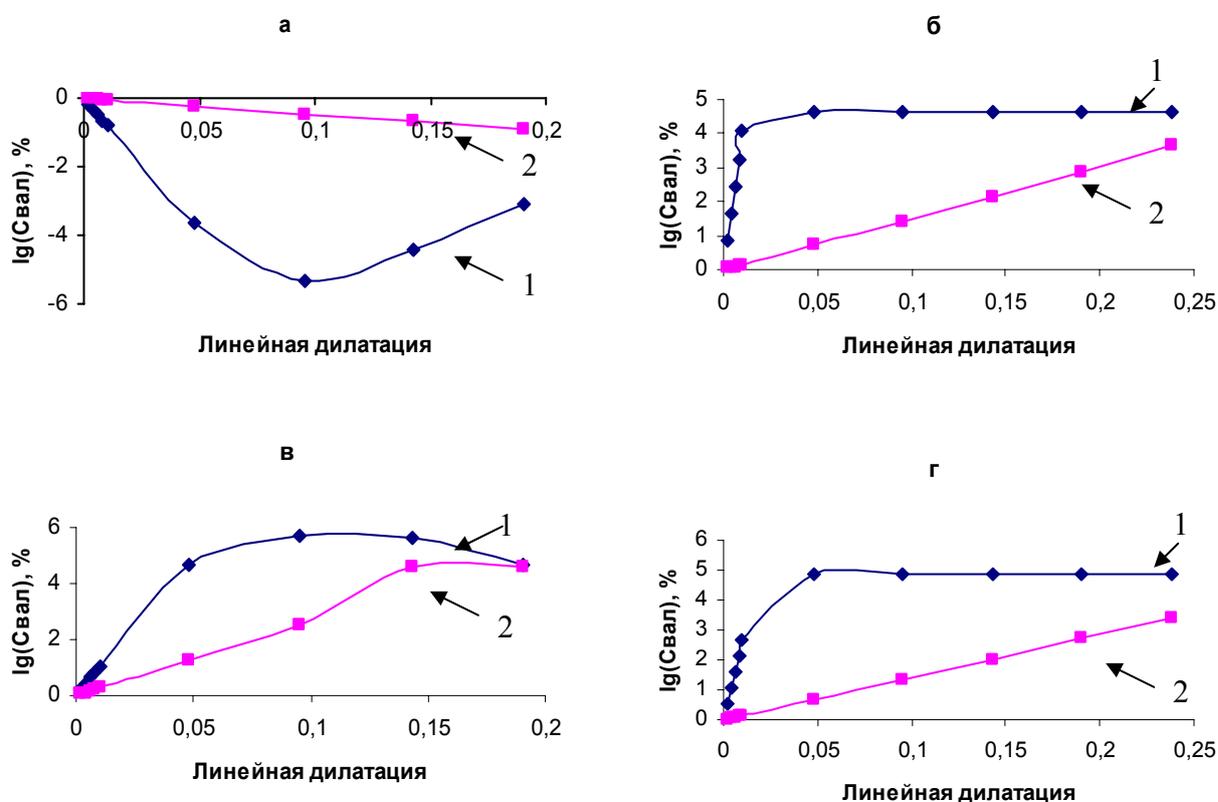


Рис. 1. Распределение примесей во внутренней (AlN) и внешней( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) оболочках частицы дисперсного алюминия (1 мкм) при максимальном эффекте улавливания примесей (температура — 600 °С): а — Fe; б — Mg; в — Si; г — Zn; 1 — внешняя оболочка; 2 — внутренняя оболочка.

Экспериментально показано, что присутствие W улучшает структуру пленки и способствует образованию наименее напряженного нитридного покрытия, что показывает сравнительный анализ ширины РФЭС-пика N 1s на половине максимальной высоты (рис. 2) после отжига порошка Al в присутствии W в запаянной пробирке с воздухом.

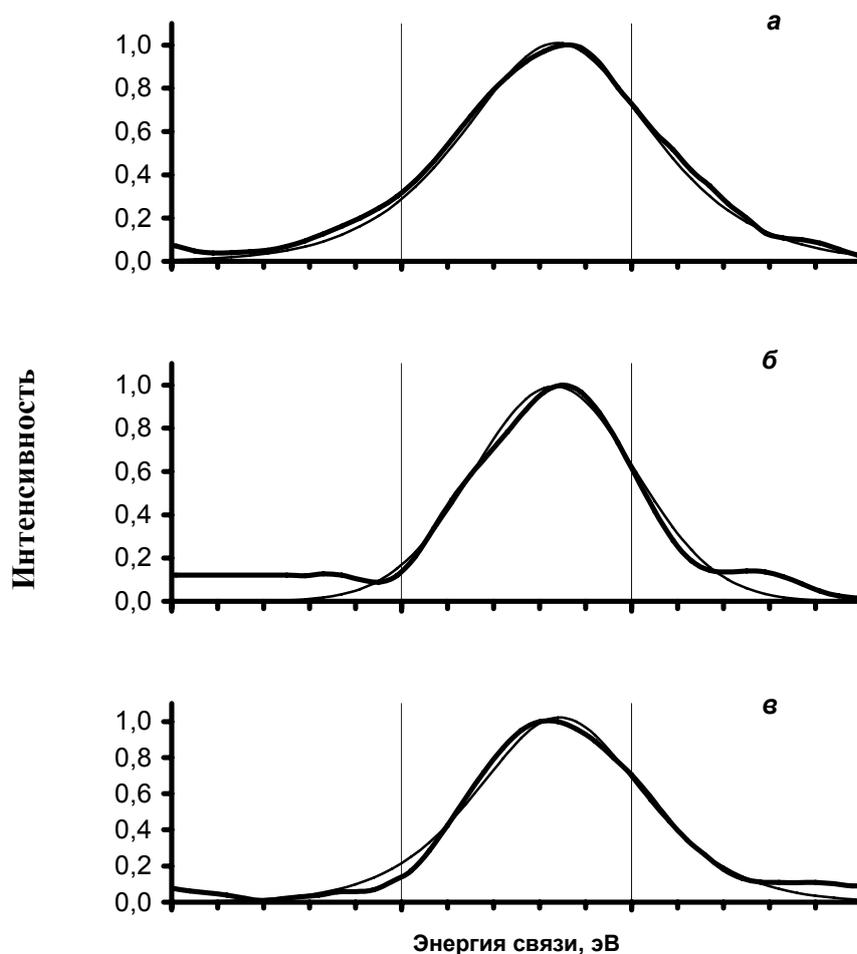


Рис. 2. Пики N 1s в спектрах РФЭС порошкового Al, полученного в результате отжига при температуре 600°C в среде воздуха в присутствии: а — объемного Al (100 ч); б — W (100 ч); в — W (1 ч). Принятые обозначения: жирная линия — эксперимент; тонкая линия — аппроксимация

Предполагается, что W обладает каталитическим действием, способствуя образованию азотных радикалов, взаимодействующих с поверхностью частиц, тем самым, улучшая структуру поверхностных фаз порошкового алюминия.

В таблице приведены количественные характеристики РФЭС пиков:

Образцы	Энергия связи, эВ	Полная ширина линии на половине максимума, эВ
а	396,6	5,00
б	396,7	4,15
в	396,6	4,46

Таким образом, при образовании защитных оболочек на частицах дисперсного Al наименьшую степень деформации, выгодную с точки зрения минимума упругой энергии, имеет нитрид Al. Из оксидов наименее благоприятна по структурным соображениям  $\gamma$ -форма  $Al_2O_3$ , хотя именно она, обладая структурой дефектной шпинели, может стабилизироваться примесными элементами (Zn, Mg, Fe, Si, Ti), накапливающимися в поверхностном слое частиц. Это обстоятельство влияет на агрегационную устойчивость частиц. На поверхности исходных частиц методом РФЭС обнаруживаются Zn, Mg, иногда – Na (в содержаниях на уровне 1 % ат.) [Скитина и др., 2003; Таусон и др., 2004]. Магний способствует агрегации частиц и присутствует, по-видимому, в форме  $MgAl_2O_4$ ; натрий, скорее всего, входит в состав карбоната или бикарбоната, связываясь с поверхностным  $CO_2$ , адсорбированным из воздуха.

Распределение примесных элементов в дисперсном алюминии во многом определяется процессами, вызывающими обогащение поверхности этими элементами. Оно может достигать тысяч раз и вызывать существенные изменения поверхностных свойств, влияющих на адгезию частиц и на их поведение в газовом потоке.

Умение управлять механизмами формирования поверхностных наноструктур дисперсного алюминия в перспективе может позволить, не меняя технологии производства алюминия, получать порошковый алюминий:

- а) с заданной дисперсностью;
- б) с заданными фазовыми и химическими составами поверхностных плёнок;
- в) с заданной толщиной поверхностных пленок.

Это может быть достигнуто посредством заданной активности кислорода в системе, способствующей образованию наиболее когерентно сопряженных поверхностных структур, а также введением в расплав алюминия определенного набора примесных элементов.

### *Литература*

*Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В.* Геохимия твёрдого тела. - М.: ГЕОС, 1997.- 500 с.

*Скитина В.В., Акимов В.В., Таусон В.Л., Черных А.Е.* Распределение химических элементов в квазиоднородных пылегазовых смесях (на примере газового диспергирования расплава алюминия) // ДАН. - 2003.- Т.390, №4.- 495 с.

*Таусон В.Л., Акимов В.В., Белозерова О.Ю. и др.* Основные закономерности формирования структуры и химического состава частиц порошкового алюминия, полученного методом газового распыления расплава // Электротехнология лёгких сплавов: сб. науч. тр.- Иркутск: ИркАз – СУАЛ-Холдинг – СибВАМИ, 2004. -107 с.

# ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА КРОСС-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КРИСТАЛЛОВ $\text{BaF}_2$

А.С. Мясникова

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск  
Научный руководитель: д.ф.-м.н. Е.А. Раджабов*

В настоящее время кристаллы фтористого бария являются самыми быстрыми из известных неорганических сцинтилляторов (0.8 нс), что связано с наличием в этих кристаллах остовно-валентных переходов (кросс-люминесценции). Существенным фактором, ограничивающим использование  $\text{BaF}_2$  в качестве быстрого сцинтиллятора, является наличие интенсивной медленной компоненты люминесценции (около 620нс), за которую

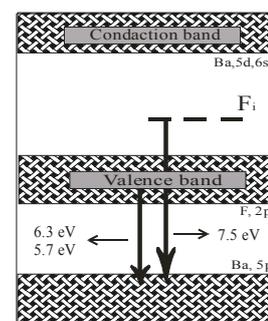


Рис 1. Схема кросс-люминесценции в  $\text{BaF}_2$

ответственны автолокализованные анионные экситоны. Подавление нежелательного длительного свечения фторида бария в области 310 нм при сохранении световыхода быстрой компоненты достигается введением в матрицу кристалла примеси редкоземельных элементов ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ). Однако при введении в кристалл примеси  $\text{La}^{3+}$  в спектрах рентгенолюминесценции была обнаружена новая полоса свечения с максимумом 7.5 эВ. Было высказано мнение, что это излучение обусловлено переходами электронов с междоузельных ионов фтора, являющихся компенсаторами избыточного заряда трехвалентного лантана, на 5p – состояние бария (в верхнюю остовную зоны кристалла) (рис.1) [Nepomnyashchikh et.al, 2001]. Цель данной работы – исследовать природу этого высокоэнергетического свечения экспериментальными методами и квантово-химическими расчетами.

В рамках данной работы были исследованы спектры рентгенолюминесценции кристаллов фторида бария, активированного двухвалентными и трехвалентными примесями. В спектрах рентгенолюминесценции кристаллов  $\text{BaF}_2$ , активированных как трехвалентными ионами  $\text{Y}^{3+}$ , так и двухвалентными ионами  $\text{Cd}^{2+}$ , наблюдаются полосы экситонной люминесценции (~ 4eV) и полосы кросс-люминесценции (5.7eV, 6.3eV, 7.1eV). Однако при активации ионами  $\text{Y}^{3+}$  в спектрах рентгенолюминесценции наблюдается высокоэнергетическое свечение с максимумом 7.5 эВ (рис. 2). При активации примесью  $\text{Cd}^{2+}$  это свечение не наблюдается (рис. 3). В спектрах рентгенолюминесценции кристаллов  $\text{BaF}_2$ ,

активированных как трехвалентными ионами  $\text{La}^{3+}$ , так и ионами  $\text{K}^+$ , наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции 7.5 эВ при введении примеси  $\text{K}^+$ , т.е. при уменьшении количества междуузельных ионов фтора (рис. 4).

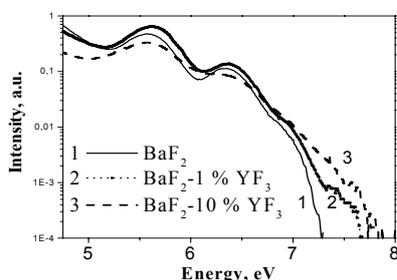


Рис 2. Спектр рентгенолюминесценции и  $\text{BaF}_2$ , активированного иттрием ( $\text{Y}^{3+}$ ).

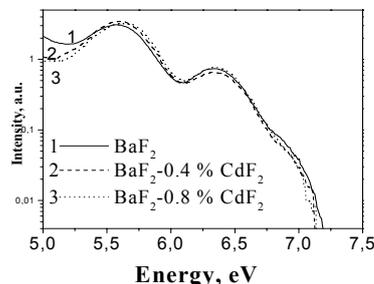


Рис 3. Спектр рентгенолюминесценции и  $\text{BaF}_2$ , активированного кадмием ( $\text{Cd}^{2+}$ ).

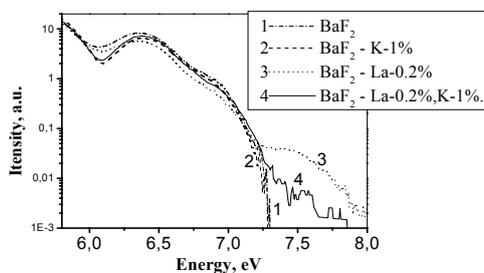


Рис 4. Спектр рентгенолюминесценции  $\text{BaF}_2$ , активированного лантаном ( $\text{La}^{3+}$ ) и калием ( $\text{K}^+$ ).

Наличие полосы 7.5 эВ в кристаллах  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  (Nepomnyashchikh et.al., 2001) и  $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ , в которых образуются междуузельные ионы фтора, и отсутствие этой полосы в кристаллах  $\text{BaF}_2\text{-CdF}_2$ , в которых междуузельные ионы фтора не образуются, а также уменьшение интенсивности данного свечения при введении примеси  $\text{K}^+$ , указывает на то, что свечение 7.5 эВ связано именно с междуузельными ионами фтора, то есть переходы электронов с уровней междуузельных ионов фтора на  $5p$  – состояние бария (верхнюю остовную зону кристалла) вызывают высокоэнергетическую полосу люминесценции с максимумом 7.5 эВ.

Следующим шагом в изучении природы высоко-энергетического свечения являлся теоретический расчет спектра кросс-люминесценции. Электронная структура квантового кластера рассчитывалась методом Хартри-Фока. Оптические переходы рассчитывались методом конфигурационного взаимодействия с учетом однократно возбужденных конфигураций. Этот метод не позволяет рассчитывать энергию переходов электронов из валентной зоны на остовную, поэтому мы

модулировали не электрон, а дырку на различных уровнях валентной зоны и считали энергии переходов электронов с остовной зоны в валентную. Вычисления проводились с помощью программ GUESS (Sushko et.al, 2000) и Gaussian (Frisch et.al., 1995).

Теоретический расчет электронной и пространственной структуры дырки, а также спектра кросс-люминесценции был сделан в кластере, содержащем 5 ионов  $Ba^{2+}$  и 8 ионов  $F^-$   $[Ba_5F_8]^{+2}$  (рис.5). При расчетах учитывалась пространственная деформация и поляризация решетки, кроме того, вокруг квантового кластера была выделена так называемая классическая область, атомы в которой описывались с помощью парных потенциалов.

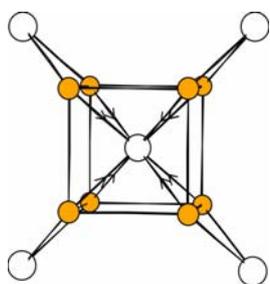


Рис 5. Равновесная геометрия кластера  $[Ba_5F_8]^{+2}$

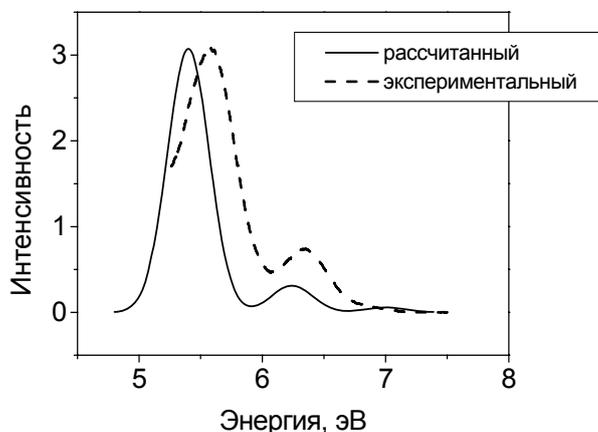


Рис 6. Спектр люминесценции кристалла  $BaF_2$ . Кластер  $[Ba_5F_8]^{+2}$

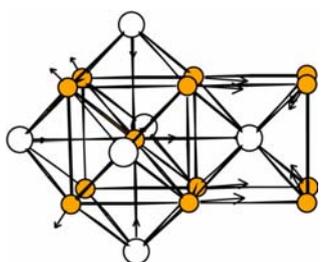


Рис 7. Равновесная геометрия междоузельного иона фтора в кристалле фторида бария. Кластер  $[Ba_6F_{12}]$

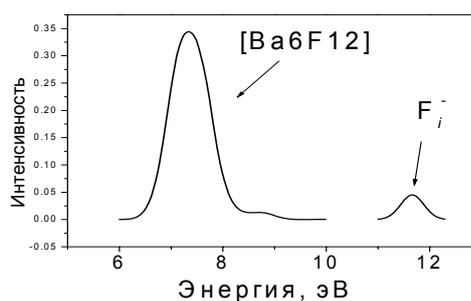


Рис 8. Спектр люминесценции кристалла  $BaF_2$ . Кластер  $[Ba_6F_{12}]$

Сначала была рассчитана равновесная геометрия кластера, который содержит остовную дырку. Остовная дырка является высоко возбужденным состоянием и ее нельзя смоделировать методом Хартри-Фока. Поэтому для того, чтобы оптимизировать геометрию, было сделано следующее приближение. Остовная дырка строго локализована на центральном ионе бария, следовательно, она воздействует на

близлежащие ионы фтора как дополнительный положительный заряд, расположенный на катионе, который становится  $Ba^{3+}$ . Поэтому мы ставим дополнительный заряд +1 на центральный ион бария и позволяем кластеру и решетке релаксировать. Смещение близлежащих ионов фтора после релаксации составило 0.242 Å по направлению к центральному иону бария. С использованием этой оптимизированной геометрии были рассчитаны оптические переходы дырки между основными состояниями иона бария и валентными состояниями близлежащих ионов фтора. Валентная зона состоит из 24 состояний, а переходы разрешены по симметрии только с 12 состояний. Эти состояния соответствуют неприводимым представлениям  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $T_{1g}$  и  $T_{2g}$  группы симметрии  $O_h$ . Рассчитанные энергии люминесценции находятся в неплохом согласии с экспериментальными данными (рис.6).

Для расчета энергии перехода электрона с междоузельного иона фтора в верхнюю основную зону кристалла был выбран кластер  $[Ba_6F_{12}]$ . Ион фтора был помещен в междоузлие, образованное восьмью анионами регулярной решетки (рис.7). После оптимизации геометрии, которая была сделана с такими же приближениями, как и для кластера  $[Ba_5F_8]^{+2}$ , были рассчитаны энергии переходов дырки между основными состояниями бария и состояниями междоузельного иона фтора. Полученный спектр приведен на рис.8. Энергия переходов в 1.5 раза превышает экспериментальные значения, что характерно для метода Хартри-Фока и может зависеть от конфигурации кластера. Поэтому был проведен расчет спектра кросс-люминесценции в кластере  $[Ba_6F_{12}]$  без междоузельного фтора. На рис.8 приведен рассчитанный спектр люминесценции кластера  $[Ba_6F_{12}]$ . Главный максимум спектра кросс-люминесценции также сдвинут в высокоэнергетическую зону, и его энергия превышает экспериментальное значение в 1.3 раза.

Согласно экспериментальным данным и теоретическим расчетам можно сделать вывод, что высоко-энергетическая люминесценция связана с переходами электронов с междоузельных ионов фтора, которые образуются как компенсаторы избыточного заряда трехвалентных ионов, на 5p-состояние бария.

#### *Литература*

- Nepomnyashchikh A.I., Radzhabov E.A., Egranov A.V., Ivashechkin V.F.* Luminescence of  $BaF_2-LaF_3$  // Radiation Measurements.- 2001.- Vol.33.- P. 759.
- Sushko P.V., Shluger A.L. and Catlow C.R.A.* Relative energies of surface and defect states: ab initio calculation for the MgO (001) surface // Journ.Surf. of Sci. –2000.- Vol. 450. - P. 153.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et.al. Gaussian 94. Gaussian, Inc.. Pittsburgh, PA, 1995.

# МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

В.Л. Усов,<sup>1</sup> Б. А. Красин,<sup>1</sup> С.А. Рожкова,<sup>2</sup> Ю. С. Мухачёв,<sup>2</sup>  
А. И. Непомнящих<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии СО РАН, Иркутск

<sup>2</sup>Иркутский Государственный Университет

Использование мультикристаллического кремния для изготовления ФЭП требует исследования его электрофизических свойств во всём объёме слитка, так как электрические свойства мультикремния структурночувствительны в зависимости от строения кристаллитов, их расположения, размеров, а также межзёренных границ (МЗГ) (Красин и др., 2005). В связи с неоднородностью мультикристаллической структуры неизбежны колебания величин электрофизических параметров по объёму кристалла. Целью этой работы стало установление взаимосвязи параметров электрофизики и структуры материала.

## Материал и методы исследований

Мы изучали низкоомный мультикристаллический кремний, выращенный из кремния электронного сорта по методу Бриджмена-Стокбаргера с легированием бором. Локальная особенность структуры мультикремния проявляет себя в поведении как основных, так и неосновных носителей заряда (Поликристаллические полупроводники..., 1989). На каждом образце мы выбирали по 2-3 точки, в области которых были существенные различия текстуры материала: зерно, межзеренная граница (МЗГ), высокая плотность дислокаций, включения и др. Удельное электрическое сопротивление (УЭС) измеряли среднее (по всему образцу) - и локальное - в изучаемых областях. Тип проводимости определяли при измерении вольтамперной характеристике (ВАХ). Подвижность основных носителей вдоль и поперёк МЗГ (Матаре, 1974) рассчитывалась из измерений эффекта Холла. Холловские и токовые контакты делались омическими с использованием эвтектики In:Ga=1:1.

Исследования макро- и микроструктуры в месте измеренной ВАХ проводили после химического травления образцов с помощью оптической микроскопии в отражённом свете (Непомнящих et al., 2002). Определяли:

- а) Прямолинейность межкристаллитных границ.
- б) Дефекты в кристаллах: ямки травления, ламели в структуре, дислокации, включения в кристаллитах и в межкристаллитных границах.

## Результаты и их обсуждение

В таблице 1 представлены исследованные образцы и характеристики электрических параметров.

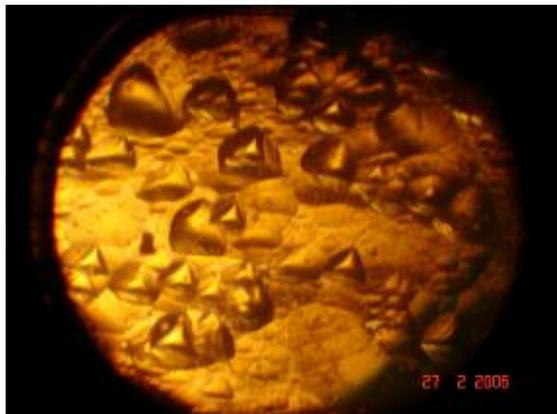
Удельную электропроводность рассчитывали статистически из 10 измерений (включая области, выделенные при измерении ВАХ) по длине образца контактным двухзондовым методом.

Таблица 1

### Результаты исследованных образцов

№	Образец	Плотность дислокац. $10^5 \text{ см}^{-2}$	Характер МЗГ			Расположение дислокаций		Тип	$\langle \rho \rangle$ , Ом·см	$M$ , $\text{см}^2/\text{В·с}$	$n$ , $\text{см}^{-3}$	$t$ мкс
			прямые	волнообраз	зерно	МЗГ						
1	КРС - 144	1.12	-	+	-	-	+	P	0.7231	176.793	$4.88 \cdot 10^{16}$	3.8
2	КРС - 110	Точечные включения 3,071	+	+	-	-	+	N	18,525	144,085	$1.17 \cdot 10^{16}$	3.2
3	КРС – 130-2	дефекты 5,25	-	+	-	-	+	P	1,298	180,74	$1.05 \cdot 10^{16}$	5.1
4	КРС – 139 (2P)	2.874	+	-	+	+	+	P	2,453	142,725	$1.04 \cdot 10^{16}$	2.2
5	КРС - 139	3,117	+	-	+	+	+	P	1,643	259,893	$1.51 \cdot 10^{16}$	3.4
6	КРС - 91	0,758	-	+	+	-	+	P	0,375	384,622	$8.05 \cdot 10^{16}$	6.5
7	КРС - 99	0,285	+	-	-	-	+	P	1,687	285,449	$1.3 \cdot 10^{16}$	3.2
8	КРС - 141	2,4	+	-	-	+ но редко	+	P	1,663	192,539	$1.31 \cdot 10^{16}$	2,3
9	КРС – 99 (2)	3,216	+	-	-	+	-	p	1,62	154,9	$1.09 \cdot 10^{16}$	>1
10	КРС – 102 (1)	6,549	+	-	-	-	+	p	2,34	223,3	$8.5 \cdot 10^{16}$	2,6
11	КРС – 102 (2)	1,332	+	-	-	+	+	p	2,7	123,6	$7.2 \cdot 10^{16}$	3,3
12	КРС – 120 (1)	2.58	+	-	-	+	-	p	1,42	134,4	$1.54 \cdot 10^{16}$	1,6
13	КРС – 99 (3)	1,575	+	+	-	-	+	p	1,95	258,3	$1.37 \cdot 10^{16}$	3.8
14	КРС - 137	0,078	+	+	+	-	+	p	1,76	370	$9.57 \cdot 10^{15}$	4.1
15	КРС-145	1.59	-	+	-	+	-	P	0.885	162.56	$4.03 \cdot 10^{16}$	1.5

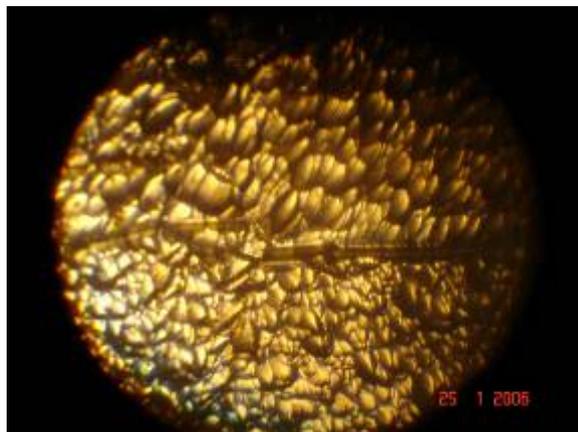
Анализ данных таблицы 1 показывает изменение величин подвижности и времени жизни носителей заряда в образцах с различной плотностью дислокаций и местом их расположения (в зерне и в МЗГ). Следует отметить также связь этих электрофизических показателей с деформацией МЗГ.



*Рис 1.* Фото участка поперечного распила мультикремния КРС 99(2) x400.

В данной области образца наблюдается большое количество дислокаций и низкие величины подвижности и времени жизни носителей заряда.

Если дислокации преобладают в зерне (образец КРС- 99(2)) (рис 1), то регистрируются наиболее значительные снижения величин времени жизни и подвижности носителей заряда. В образцах с деформацией МЗГ (пилообразные и волнообразные МЗГ) регистрируется также снижение величин этих параметров, хотя и в меньшей степени. В образцах с прямыми МЗГ, отсутствием дислокаций или с небольшой плотностью дислокаций показатели времени жизни и подвижности носителей заряда имеют высокие величины (Крс 139, рис.2)



*Рис 2.* Фото участка поперечного распила мультикремния КРС- 139. x400

В данной области образца наблюдаются более высокие величины показателей холла и времени жизни носителей заряда.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложное строение мультикристаллического кремния с присутствием зерен, межзеренных границ, дефектов структуры является причиной значительных колебаний величин электрофизических параметров материала.

Наибольшее снижение величин времени жизни и подвижности носителей заряда регистрируются на межзеренных границах с деформацией последних, при высокой плотности дислокаций в зерне.

Для характеристики электрофизических свойств мульткристаллического кремния для солнечной энергетики необходимы сканирующие исследования по всему объему слитка.

#### *Литература*

- Красин Б.А., Непомнящих А. И., Токарев А. С., Шамирзаев Т. С., Пресняков Р.В., Максиков А.П.* Структура и электрофизические свойства мульткристаллического кремния // *Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники.*- 2005.- №1. - С. 28-34.
- Поликристаллические полупроводники/* Под ред. Г. Харбеке. -М.: Мир, 1989. – С. 40-46.
- Матаре Г.* Электроника дефектов в полупроводниках / Под редакцией С. А. Медведева. -М.: Мир, 1974. - С. 128-139.
- Непомныашких А.И., Fedosenko V.A., Eremin V.P., Krasin B.A., et al.* Low cost multicrystalline silicon as base for development of PV industry // *Proceedings of the symposium Energy Cooperation in Northeast Asia: Prerequisites, Conditions, Ways.* - Irkutsk, Russia, 2002.- P.341-348.
- Fujiwara K., Obinata Y., Ujihara T. et al.* Grain growth behaviors of polycrystalline silicon during melt growth processes. // *Journ. of Crystal Growth: 2000.- Vol. 266.- P.441-448.*

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГЕОХИМИИ

### **ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА, ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ И РУТЕНИЯ ТРИСТИРИЛФОСФИНОМ**

**И.Ю. Воронова**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

*Научный руководитель: к.ф.-м.н. В.И. Меньшиков*

Актуальной задачей аналитической химии остается создание и внедрение в практику новых высокоэффективных экстрагентов для селективного отделения и концентрирования благородных металлов, в том числе, находящихся в реальных геологических матрицах. В практике нашли применение экстрагенты, содержащие в качестве комплексообразующих центров элементы V и VI групп таблицы Менделеева (S, N, O, P) (Золотов, 2003; Юделевиц и др., 1981; Фишкова, 1974; Douglas, 2005).

Особое внимание в последнее время уделяется новым фосфорорганическим экстрагентам в связи с их высокой избирательностью и устойчивостью получаемых в процессе экстракции комплексных соединений.

В развитие этого направления исследований мы изучили ранее (Меньшиков, Малышева и др., 2004) экстракционные свойства для Au и Ag тристирилфосфина (I), трис(2-фенилэтил)фосфиноксида (II) и -фосфинсульфида (III), трис[2-(2-пиридил)этил]фосфиноксида (IV), бис(2-фенилэтил)-[2-пропилтио)этил]фосфиноксида (V), бис(2-фенилэтил)[2-бутилтио)этил]фосфиноксида (VI), трис[2-(бутилтион)этил]фосфиноксида (VII) и тристирилфосфинсульфида (VIII), легко получаемых по реакции Трофимова – Гусаровой из элементного фосфора и соответствующих электрофилов в сверхосновных условиях (Малышева и др., 2003). Соединения I, V-VIII - вязкие маслянистые жидкости, а фосфиноксиды II, IV и фосфинсульфид III - твердые кристаллические вещества.

Все изученные экстрагенты являются при извлечении золота, а также извлечении серебра наиболее эффективны фосфин (I) и фосфинсульфид (III) (Меньшиков, Пройдакова, 2004).

Чаще всего экстрагенты применяют для индивидуального извлечения того или иного металла, но в ряде случаев возникает необходимость отделения группы металлов. Для этого необходимо иметь реагент способный концентрировать несколько металлов одновременно из одного раствора.

С этой целью нами были проведены исследования экстракционных свойств одного из фосфорорганических реагентов, тристирилфосфина табл.1, при групповом концентрировании серебра, золота, платины, палладия и рутения. Благородные металлы обладают большой склонностью к комплексообразованию с соединениями, содержащими донорные атомы. Для тристирилфосфина в функциональной группе стирила, содержащего атом фосфора, табл.1, реализация процесса экстракции определяется конкуренцией за центральный атом Ме комплекса  $MeX_n$  между ацидолигандом  $X^-$  (например,  $X^-$  хлор) и донорным атомом **P** экстрагента. Экстракция может быть описана формальным уравнением [1]:



где  $B_o$  – нейтральное **P** содержащее основание (экстрагент). Это, так называемые, координационно - сольватированные комплексы, в которых металл находится в органической фазе.

Таблица 1

### Фосфорорганический экстрагент тристирилфосфин

Формула	Структурная формула	Название соединений
$(PhCH=CH)_3P$		тристирилфосфин

Для априорной оценки коэффициентов распределения сольватированных комплексов по уравнению (1) необходимо знание соответствующих констант (констант распределения, образования комплексов, констант протонирования), но многие из них не известны. Поэтому априорная оценка возможностей экстракции благородных металлов может быть сделана только эмпирически.

Для экстракции применяли сначала хлорокомплексы одноэлементных растворов, а затем многоэлементные растворы с диапазонами концентраций Ag-9,2 ( $10^{-9}$ - $10^{-6}$ ); Au-5,0 ( $10^{-9}$ - $10^{-6}$ ); Pd-9,4 ( $10^{-7}$ - $10^{-5}$ ); Pt-5,1 ( $10^{-7}$ - $10^{-5}$ ); Ru-5,0 ( $10^{-7}$ - $10^{-5}$ ) моль/литр (М). Изменяли кислотность растворов HCl от 0,1 до 2,0 моль/литр. Многоэлементные растворы готовили из одноэлементных растворов с

концентрациями 1000 мкг/мл в 6 М HCl (кроме Ag). Солянокислые растворы серебра готовили по методике перевода азотнокислых растворов в солянокислые. Экстракцию проводили в статистическом режиме, вручную для времени 3 – 5 мин и на механическом вибраторе для больших времен (30 – 35 мин), при нормальных условиях и без лабирующих добавок. Отношение объемов водной  $V_v$  и органической  $V_o$  фаз составило  $V_v/V_o=10/1$ . Определяли концентрацию элементов в водных растворах до и после экстракции. Концентрацию в органической фазе вычисляли из баланса металла:  $Me_{исх} = Me_o + Me_v$ ; где  $Me_{исх}$  – количество металла в водном растворе до экстракции;  $Me_v$  – количество металла в водном растворе после экстракции;  $Me_o$  – количество металла, перешедшее в органическую фазу. Концентрацию элементов в водных растворах определяли атомно-абсорбционным методом на атомно-абсорбционном спектрометре «AAnalyst-200» фирмы Perkin-Elmer (США).

В табл.2 сведены оптимальные условия при экстракции хлорокомплексов Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(IV), Ru(IV) и полученные коэффициенты распределения.

Таблица 2

**Параметры группового извлечения Au, Ag, Pt, Pd и Ru тристирилфосфином**

Элемент	Ag	Au	Pd	Pt	Ru
Параметр					
Диапазон исследованных концентраций элементов, М	9,2(10 <sup>9</sup> -10 <sup>6</sup> )	5,0(10 <sup>9</sup> -10 <sup>6</sup> )	9,4(10 <sup>7</sup> -10 <sup>5</sup> )	5,1(10 <sup>7</sup> -10 <sup>5</sup> )	5,0(10 <sup>7</sup> -10 <sup>5</sup> )
Оптимальный диапазон концентраций HCl, М	0,2-0,75	0,2-3,0	0,2-0,75	0,2-0,75	0,5-2,0
Время установления равновесия, мин	3-5	3-5	30-35	30-35	30-35
Коэффициент распределения (определен для наибольших концентраций)	5600	3100	580	390	100

Из табл. 2 следует, что экстрагент позволяет достичь высоких значений коэффициентов распределения процессов экстракции не только для Au и Ag, но также для Pd, Pt и Ru. При равных объемах органической и водной фаз

коэффициент извлечения металлов составляет более 99 % и допускает количественное извлечение при их соотношении объемов, по крайней мере, 1:10.

Образующиеся экстракты устойчивы не менее нескольких суток (для золота не менее месяца).

Ранее было показано (Меньшиков, Малышева и др., 2004; Меньшиков, Пройдакова, 2004), что тристирилфосфин не экстрагирует щелочные и щелочноземельные элементы, лантаноиды, Ni, Cu, Fe, Co, Zn, Tl в среде кислот HCl, HNO<sub>3</sub>, однако, частично экстрагирует Th (65%).

Таким образом, экстрагент тристирилфосфин является перспективным для внедрения в аналитическую практику как экстрагент для селективного отделения и концентрирования группы благородных металлов.

Дальнейшие исследования будут направлены на улучшение кинетики экстракции “инертных” элементов Pt и Ru (лабирующие добавки, повышение температуры экстракции, наложение полей) и на апробацию экстрагента на реальных пробах (горных породах) при извлечении группы благородных металлов.

*Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН № 32.*

#### *Литература*

- Аналитическая химия металлов платиновой группы: сб. обзорных статей/ Сост. и ред. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. -М: Едиториал УРСС, 2003.- С.152.
- Юделевиц И.Г., Старцева Е.А.* Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. – Новосибирск: Наука, 1981.-160 с.
- Фишкова Н.Л.* Определение платиновых металлов, золота и серебра методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии // Журн. аналит. химии. - 1974.- Т. 29., вып. 11.- С. 2121-2127.
- Flett Douglas S.* Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants // Journ. of Organometallic Chemistry. - 2005.- P. 2426-2438.
- Меньшиков В.И., Малышева С.Ф., Сухов Б.Г., Пройдакова О.А., Воронова И.Ю.* Новые фосфорорганические экстрагенты для аналитической химии: тез. докл. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». - Новосибирск. 2004.- Т. 1.
- Малышева С. Ф., Арбузова С. Н.* Синтез фосфинов и фосфиноксидов на основе элементного фосфора реакцией Трофимова – Гусаровой // Современный органический синтез. – М.: Химия, 2003. - С. 160-187.
- Меньшиков В.И., Пройдакова О.А., Малышева С.Ф. и др.* Экстракционно - атомно-абсорбционное определение золота и серебра в геохимических объектах с применением фосфорорганических экстрагентов // Тез. докл. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – Новосибирск, 2004.- Т. 1.- С. 35-36.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ ПОЛИОРГС-17-Н И ВИОН ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ДЕСТРУКЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ Au, Pt, Pd.

**И.Ю. Воронова, С.А. Банщикова**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск.*

*Научные руководители: к.ф.-м.н В.И. Меньшиков, ведущий технолог Н.Н. Пахомова.*

При определении платиновых металлов (ПМ) в природных и технологических объектах инструментальными методами во многих случаях требуется их концентрирование с отделением от макрокомпонентов образца и получение раствора. Для этого широко используют сорбцию комплексообразующими сорбентами. Сорбция – это процесс концентрирования металлов на твердый носитель (сорбент), путем образования комплексов металлов с различными функциональными группами сорбента (Аналитическая химия металлов платиновой группы, 2003). Для успешного проведения процессов сорбции необходимо иметь сведения о состоянии ПМ в растворах. Известно, что специфическими особенностями платиновых металлов являются высокая склонность к комплексообразованию и наличие в растворе большого числа химических форм, обусловленных различной степенью окисления этих металлов, а также природой и концентрацией фоновой кислоты. При нормальных условиях в растворах HCl с концентрацией хлорид-ионов 1М и выше доминируют формы:  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{AuCl}_4]^-$ , а при  $0.1 < C_{\text{Cl}} < 0.5\text{M}$  вместе с основными формами присутствуют также аквакомплексы элементов -  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ ,  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ ,  $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$  (Аналитическая химия металлов платиновой группы, 2003). Данный факт важен, поскольку состояние металлов в растворе в значительной степени определяет направление реакций и требует определенных условий при приготовлении растворов.

В данной работе исследовали сорбенты Полиоргс-17-н и ВИОН для концентрирования и деструкцию этих сорбентов с определением металлов атомно-абсорбционным методом анализа. Полиоргс-17-н представляет собой сополимер стирола с дивинилбензолом, который является комплексообразующим сорбентом-наполнителем с группами 1,3(5)-диметилпиразола на полотне из полиакрилонитрила (Мясоедова Г.В. И др., 2004). ВИОН представляет собой хемосорбционное волокно на основе целлюлозы, с пиридиновыми функциональными группами и группами четвертичного аммониевого основания (Лосев В.Н., Мазняк Н.В., 2001).

После сорбции возможно элюирование элементов с сорбента, но это приводит к значительному увеличению объема раствора и к введению мешающих элементов, поэтому использовали процессы деструкции сорбентов, необходимые для перевода металлов в раствор. Деструкцию проводили тремя способами: разложение в “открытых системах”, в автоклавах с резистивным нагревом (МКП-03 фирмы “Анкон-Ат”, Россия) и микроволновое разложение в автоклавах с тефлоновыми вкладышами (микроволновую печь Multiwave фирмы Anton Paar, Австрия).

Определение концентраций металлов в растворах проводили, используя атомно-абсорбционные спектрометры модели 403 и модели “AAAnalyst-200” фирмы Perkin-Elmer (США), с погрешностью, характеризуемой относительным стандартным отклонением не превышающим 0,15.

Сорбционные свойства сорбента Полиоргс-17-н изучали как на одноэлементных растворах Pd с концентрациями 5 мкг/мл и 10 мкг/мл, так и на многоэлементном растворе, содержащем 1 мкг/мл Au, 2мкг/мл Pd и 5 мкг/мл Pt. Масса сорбента составляла 0,04г или 0,08г. Сорбцию Pd проводили из 1М солянокислых и азотнокислых растворов, при комнатной температуре в течении 60-120 минут для разных растворов. Для многоэлементных растворов сорбцию проводили только из солянокислых растворов. Результаты эксперимента приведены в табл.1 и 2.

Таблица 1

**Условия концентрирования палладия из одноэлементного раствора сорбентом Полиоргс-17-н (объем раствора 50 мл, масса сорбента 0.04г)**

$C_{Pd}, \text{мкг/мл}$	$C_{\text{кислоты}}, \text{М}$	Время сорбции, мин	Сорбция, %
5	1М HNO <sub>3</sub>	60	91
	1М HCl	60	97
10	1М HNO <sub>3</sub>	60	80
	1М HCl	60	94

Из табл.1 следует, что для концентрирования Pd сорбентом Полиоргс лучше использовать солянокислые растворы.

Таблица 2

**Условия концентрирования Au, Pt, Pd из многоэлементного раствора сорбентом Полиоргс-17-н**

Элемент	Масса сорбента, г	Объем раствора, мл	$C_{\text{НСЛ}}$ , М	Время сорбции, мин	Сорбция, %
Au	0,04	50	1	90	92
	0,08	100	1	120	90
Pt	0,04	50	1	90	90
	0,08	100	1	120	88
Pd	0,04	50	1	90	99
	0,08	100	1	120	99

Из табл.2 следует, что Полиоргс количественно извлекает все три элемента.

Для изучения свойств ВИОНа использовали только многоэлементные растворы, содержащие Au 1мкг\мл и 2 мкг\мл, Pd 2 мкг\мл и 5 мкг\мл, Pt 5 мкг\мл и 10 мкг\мл. Дальнейшая схема сорбции совпадала со схемой, по которой проходило исследование Полиоргса-17-н. Результаты представлены в табл.3.

Таблица 3

**Условия концентрирования Au, Pt, Pd из многоэлементных растворов сорбентом ВИОН**

Элемент	Масса сорбента, г	Объем раствора, мл	$C_{\text{кислоты}}$ , М	Время сорбции, мин	Сорбция, %
Au	0.04	50	1М HCl	90	39
	0.04	50	1М HNO <sub>3</sub>	90	30
	0.08	100	1М HNO <sub>3</sub>	120	37
	0.08	100	1М HCl	120	39
	0.08	100	0,1 М HCl	120	82
Pt	0.04	50	1М HCl	90	87
	0.04	50	1М HNO <sub>3</sub>	90	86
	0.08	100	1М HNO <sub>3</sub>	120	86
	0.08	100	1М HCl	120	91
	0.08	100	0,1 М HCl	120	83
Pd	0.04	50	1М HCl	90	68
	0.04	50	1М HNO <sub>3</sub>	90	60
	0.08	100	1М HNO <sub>3</sub>	120	48
	0.08	100	1М HCl	120	63
	0.08	100	0,1 М HCl	120	95

Из табл. 3 видно, что для ВИОНа сорбция лучше идет из слабых солянокислых растворов. Использование сорбентов различной массы показало, что емкости сорбентов массой 0,04 г достаточно для концентрирования металлов с указанными концентрациями в растворах.

Следующим этапом стал выбор оптимального способа деструкции сорбентов. Деструкции подвергался сорбент, который ранее был использован для сорбции. Для деструкции ВИОНа было использовано три способа разложения сорбента: разложение в “открытых” системах с сухим озолением; автоклавное разложение при 240°C в течении 30 минут в МКП-03 и микроволновое разложение. Деструкция сорбента Полиоргс-17-н проводилась только двумя последними методами. Для навески сорбента массой 0,04 г реакционная смесь содержала 1,5 мл HNO<sub>3</sub> и 0,5 мл H<sub>2</sub>O, а для навески массой 0,08г – 1мл H<sub>2</sub>O и 3 мл HNO<sub>3</sub>. Реакционная смесь для разложения в автоклавах МКП-03 была идентична той, которая была использована для микроволнового разложения. Результаты определения Au, Pt и Pd после деструкции сорбента Полиоргс представлены в табл. 4 и5.

Таблица 4

**Результаты определения Pd после деструкции сорбента Полиоргс-17-н автоклавными способами**

Масса сорбента, г	Способ деструкции (разложения)	Время деструкции и температура в автоклаве	C <sub>Pd</sub> , мкг\мл	
			расчетное	найденное
0,04	микроволновое	15мин, 176°C	4,5	4,5
	микроволновое	15мин, 148°C	8,7	4,3
0,04	микроволновое	15мин, 137°C	5,2	2,5
	микроволновое	15мин, 212°C	8,2	9,2
	МКП-03	30 мин 240°C	4,5	4,7
	МКП-03	30 мин 240°C	8,7	7,7
	МКП-03	30 мин 240°C	5,2	5,2
	МКП-03	30 мин 240°C	8,2	9,3

Как следует из табл.4 микроволновое разложение сорбента Полиоргс ведет к существенному занижению извлечения Pd в тех автоклавах, где произвольно установилась температура ниже 150°C. Для автоклавов МКП-03 извлечение металла с учетом погрешности измерений близко к 100%.

Таблица 5

**Результаты определения Au, Pt и Pd после микроволновой деструкции сорбентов разной массы Полиоргс-17-н**

m <sub>сорбента</sub> , Г	Способ деструкции (разложения)	Время деструкции и температура в автоклаве.	C <sub>металла</sub> , мкг/мл					
			Au		Pt		Pd	
			Расч.	Найд.	Расч.	Найд.	Расч.	Найд.
0,04	микроволновое	17мин, 244°C	0,86	0,92	4,34	2,07	1,38	1,46
	микроволновое	17мин, 160°C	0,86	0,15	4,31	1,36	1,36	0,98
0,08	микроволновое	17мин, 229°C	0,84	0,92	4,23	1,25	1,39	1,53
	микроволновое	17мин, 192°C	0,84	0,91	4,19	1,17	1,36	1,51

Из табл.5 следует, что при микроволновой деструкции сорбента Полиоргс для трех элементов удовлетворительное извлечение Au и Pd достигается в тех автоклавах, где произвольно установившаяся температура выше 229°C. Но этого режима не достаточно для разрушения комплексов Pt.

Деструкция сорбента ВИОН в микроволновых автоклавах и автоклавах МКП-03, в условия подобных условиям для сорбента Полиоргс, при определении Au, Pd и Pt дает положительные результаты только для Pd, извлечение которого составляет >80%. Но для Au и Pt извлечение <50%. Для микроволновых автоклавов наблюдается та же тенденция – чем меньше установившаяся температура в автоклаве, тем ниже извлечение металлов. Для ВИОНа, однако, положительные результаты получены путем открытого разложения, где извлечение Au, Pd, Pt составляет >80%.

Таким образом, сорбенты Полиоргс-17-н и ВИОН эффективно концентрируют из солянокислых растворов Au, Pd и Pt (сорбция 80-95%). Сравнение различных способов деструкции позволяет сделать следующие выводы: эффективность деструкции сорбентов существенно различна; деструкция в высокочастотных автоклавах Multiwave(Anton Paar) мало пригодна в виду установления не контролируемой температуры в автоклавах; для разложения сорбента Полиоргс целесообразно использовать комплекс МКП-03, но выбрать более жесткие условия для разрыва связи Pt–сорбент; для ВИОНа целесообразно использовать открытое разложение; изученные элементы по уменьшению кинетики разрыва связи металл-сорбент можно расположить в ряд: Pd, Au, Pt.

Дальнейшая работа предполагает исследование более эффективных реакционных смесей для деструкции сорбентов в автоклавах МКП-03.

#### *Литература*

- // Аналитическая химия металлов платиновой группы: сб. обзорных статей/ Сост. и ред. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. -М: Едиториал УРСС, 2003.- С.152.
- Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А., Моходоева О.Б. и др.* Сорбционное концентрирование платиновых металлов “наполненными” волокнистыми сорбентами Полиоргс // Журн. аналит. химии.- 2004. -Т.59, вып. 6. - С.604-608.
- Лосев В.Н., Мазняк Н.В.* Сорбционно-атомно-абсорбционное определение Au, Pd и Pt в меди, медных рудах и продуктах их переработки с использованием хемосорбционных волокон ВИОН // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.- 2001. - Т.67, вып.10. -С.3-5.

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕЖИМА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ИСП-МС ПРИБОРА ELEMENT2: ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Смагунова

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) отличается высокой стабильностью результатов, низкими пределами определения и широким диапазоном определяемых концентраций. При ИСП-МС анализе создаются благоприятные условия для одновременного определения всех редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных по составу образцах на уровне следовых и ультраследовых содержаний без использования процедур химического концентрирования.

Правильность результатов определения редкоземельных элементов существенно зависит от спектральных помех, связанных с перекрытиями контуров линий изотопов измеряемых элементов и масс посторонних ионов. Для РЗЭ возможны спектральные наложения сигналов как изобарных, так и образующихся в плазме полиатомных ионов: оксидов и гидроксидов бария и лантаноидов, а также хлоридов и в ряде случаев фторидов бария, концентрации которых зависят от состава пробы и способа химической пробоподготовки.

В практике ИСП-МС анализа сравнительно недавно появился прибор с магнитным сектором ELEMENT 2 (Finnigan MAT, Germany), обладающий двойной фокусировкой и позволяющий регистрировать сигнал в трех разрешениях: низкое (LR)-300, среднее (MR)- 4000 и высокое (HR) -10000 М/ΔМ, где ΔМ – разность масс изотопов. Использование режимов среднего и высоко разрешения дает возможность существенно снизить уровень спектральных помех.

Задача работы состояла в выборе оптимального режима разрешения прибора ELEMENT2 для анализа геологических проб на редкоземельные элементы.

Особенность спектральных помех при определении РЗЭ состоит в том, что сигналы ионов оксидов и гидроксидов легких элементов (ЛРЗЭ) налагаются на тяжелые элементы (ТРЗЭ) и при преобладании концентраций ЛРЗЭ над ТРЗЭ, ложные сигналы последних значительно возрастают. Основные спектральные наложения приведены в следующей таблице, где из всех имеющихся в природе изотопов представлены только обычно используемые в практике ИСП-МС анализа природных сред. Даны также оценки необходимой степени разрешения М/ΔМ.

Таблица 1

## Наложение полиатомных ионов на изотопы РЗЭ и выбор режима разрешения

Элемент	m/z	Распространенность, %	Основные полиатомные наложения	M/ΔM	Рекомендуемый режим разрешения
La	139	99.91	$^{138}\text{Ba}$ , $^{138}\text{Ba}^1\text{H}$ (71,66) $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_4$ (96,97)	20702 29430	Не разрешаются
Ce	140	11.07	$^{139}\text{La}^1\text{H}$	15990	Не разреш
Pr	141	100	$^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_4$ (96,97)	299804	Не разреш
Sm	147	14.97	$^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$ (0,101)	24924	Не разреш
	149	13,80	$^{132}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$ (0,097)	15824	Не разреш
Eu	151	47.82	$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$ (6,59)	7826	HR
Gd	157	15.68	$^{139}\text{La}^{18}\text{O}$ (99,91)	8504	HR
			$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}$ (88,48)	9937	HR
			$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$ (100)	7331	HR
	160	21.90	$^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}$ (71,66)	7717	HR
			$^{160}\text{Dy}$ (2,29)	85981	Не разреш
			$^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}$ (11,07)	8574	HR
			$^{141}\text{Pr}^{18}\text{O}^1\text{H}$ (100)	12885	Не разреш
			$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$ (23,85)	7251	HR
			$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$ (12,17)	11028	Не разреш
$^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}$ (3,09)	7939	HR			
Tb	159	100.0	$^{141}\text{Pr}^{18}\text{O}$ (100)	8575	HR
			$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$ (12,17)	7706	HR
			$^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$ (27,11)	10679	HR
Dy	161	18.88	$^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}$ (8,30)	8272	HR
	162	25.53	$^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}$ (17,22)	7802	HR
	163	24.97	$^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$ (17,22)	12658	Не разреш
			$^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}$ (14,97)	8610	HR
Ho	165	100.0	$^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$ (5,73)	15427	Не разреш
			$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}$ (13,83)	9046	HR
			$^{130}\text{Ba}^{35}\text{Cl}$ (0,101)	2986	MR
Er	166	33.41	$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}$ (5,62)	11442	Не разреш
			$^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}$ (7,44)	9161	
	167	22.94	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}$ (13,83)	15984	Не разреш
			$^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}$ (47,82)	9653	HR
			$^{132}\text{Ba}^{35}\text{Cl}$ (0,097)	2868	MR
Tm	169	100.0	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}$ (52,18)	9342	HR
			$^{152}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}$ (0,20)	14450	Не разреш
			$^{134}\text{Ba}^{35}\text{Cl}$ (2,42)	2773	MR
Yb	171	14.31	$^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}$ (14,73)	9091	HR

	172	21.82	$^{136}\text{Ba}^{35}\text{Cl}$ (7,81) $^{154}\text{Sm}^{18}\text{O}$ (22,71) $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}$ (20,47)	2715 11453 8884	MR Не разреш HR
	173	16.13	$^{137}\text{Ba}^{35}\text{Cl}$ (11,32) $^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}$ (15,68) $^{138}\text{Ba}^{35}\text{Cl}$ (71,66)	2784 8940 2695	MR HR MR
Lu	175	97.41	$^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^{\text{H}}$ (24,87) $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}$ (100) $^{138}\text{Ba}^{37}\text{Cl}$ (71,66)	12549 8520 2510	Не разреш HR MR

При выборе режима разрешения для конкретного анализа необходимо учитывать, что чувствительность сигнала в режиме MR падает по сравнению с LR ~ в 20 раз, а в HR соответственно ~ в 90 раз. В связи с этим, оцененные нами пределы обнаружения для HR оказались в 5 – 7 раз выше, чем для LR (см. рис. 1).

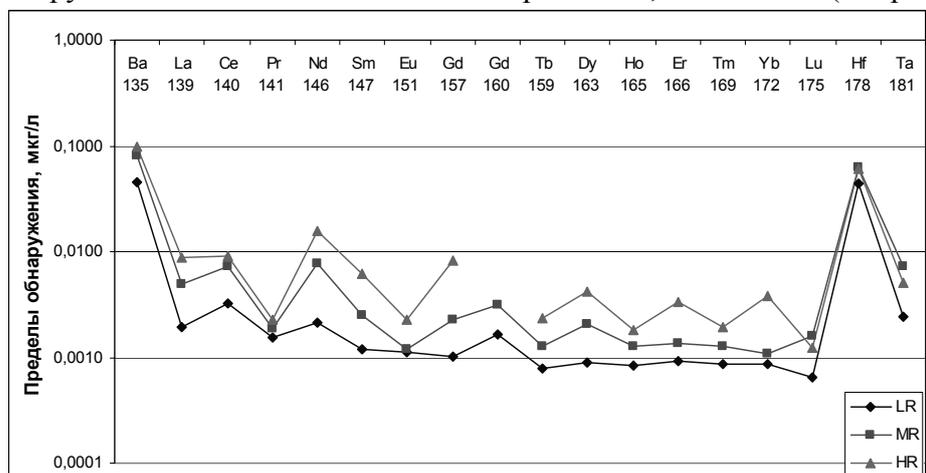


Рис. 1. Пределы обнаружения РЗЭ в трех разрешениях.

На рис. 2 представлены спектры в интервале масс 156 – 157 раствора Pr и Gd, из которого видно, что в режиме LR оксид празеодима и гадолиний имеют общий пик, и только в режиме HR они полностью разделяются.

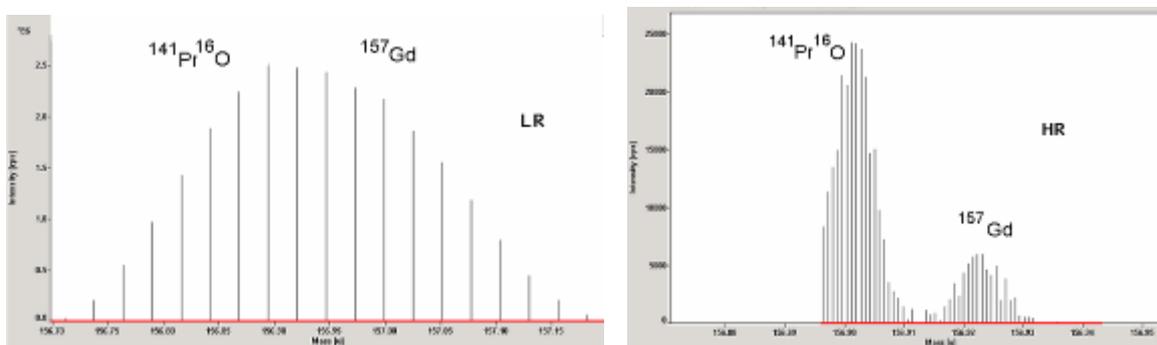


Рис. 2. Спектры  $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$  и  $^{157}\text{Gd}$  в режимах LR и HR.

На рис. 3 на примере образца почвы показано, что в режимах LR и MR возникают ложные максимумы в кривой распределения РЗЭ (влияние Ва и Nd), а в HR обеспечивается плавная кривая и содержания близки к аттестованным.

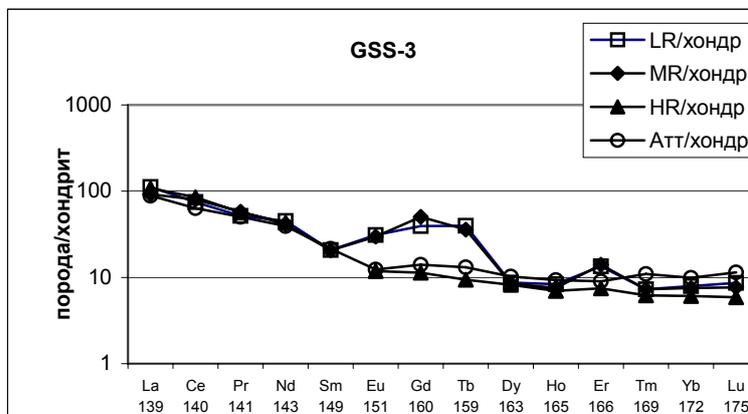


Рис. 3. Распределение РЗЭ в стандартном образце почвы GSS-3 в трех режимах (LR, MR, HR).

На основании проведенных исследований можно рекомендовать следующие режимы разрешения для РЗЭ: La, Ce, Gd, Yb - MR, HR; Nd, Ho, Tm – LR, MR; Pr, Sm, Dy, Er – MR; Eu, Tb – LR, MR, HR; Lu – LR, HR.

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
-----------------------	---

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

<i>Алымова Н.В., Костровицкий С.И., Соловьева Л.В., Суворова Л.Ф.</i> Минеральный состав ильменитсодержащих мантийных парагенезисов из кимберлитовых трубок Якутской провинции .....	4
<i>Андрющенко С.В.</i> Эволюция магматизма Хамбинского грабена на основании данных геологических и геохронологических Rb-Sr и K-Ar исследований .....	9
<i>Будяк А.Е., Федоров А.М.</i> Геохимия структурно-вещественных комплексов рифeya в зоне Сюльбанского разлома (Муйский район) .....	14
<i>Верхотурова Е.А.</i> Состав асбеста Буланташского месторождения .....	20
<i>Дутов Е.Н.</i> Новые данные о возрасте и составе бимодальных магматических ассоциаций Кропоткинского палеограбена (Хойто-Окинское междуречье, Восточный Саян) .....	25
<i>Носков Д.А.</i> Геолого-геохимические особенности гранитоидов Ангаро- Витимского батолита .....	29
<i>Сотникова И.А.</i> Химический состав и петрохимические особенности Акитского массива .....	34
<i>Татарников С.А.</i> Изотопный состав Pb и источники вещества внутриплитных гранитов и полиметаллических руд Восточного Забайкалья .....	39
<i>Шаповалова А.А.</i> К геохимии хрома и титана в минералах из ксенолитов в кимберлитах .....	42
<i>Яковлев Д.А., Костровицкий С.И., Суворова Л.Ф.</i> Минералы основной массы кимберлитов из трубок Верхне-Мунского поля .....	45

### **ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

<i>Белозерцева И.А., Матушкина О.А.</i> Загрязнение почвенного покрова Ковык- тинского газоконденсатного месторождения .....	51
<i>Брюханова Н.Н.</i> Сера, селен и теллур в донных отложениях притоков Южного Байкала .....	55
<i>Кострова С.С.</i> Изменение среднегодовых температур воздуха в Прибайкалье за последние 40 тыс. лет .....	60
<i>Мамонтова Е.А.</i> Стойкие органические загрязнители в продукции птицеводства в Иркутской области .....	64
<i>Пешикова С.В., Большаков И.В.</i> Геохимические предпосылки влияния окружающей среды на здоровье человека .....	69

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ**

<i>Герасимов И.Н.</i> Изучение ультрадисперсных минеральных систем методами сканирующей зондовой микроскопии .....	74
<i>Липко С.В.</i> Влияние элементов-примесей на структуру поверхностных фаз частиц дисперсного алюминия .....	79

<i>Мясникова А.С.</i> Влияние примесей на кросс-люминесценцию кристаллов ВаF2 .....	83
<i>Усов В.Л., Красин Б.А., Рожкова С.А., Мухачев А.С., Непомнящих А.И.</i> Структура и электрофизические характеристики мульткристаллического кремния .....	87

#### **АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГЕОХИМИИ**

<i>Воронова И.Ю.</i> Экстракция хлорокомплексов серебра, золота, палладия, платины и рутения тристирилфосфином .....	91
<i>Воронова И.Ю., Баницикова С.А.</i> Исследование волокнистых сорбентов Полиоргс-17-н и ВИОН для концентрирования и их последующей деструкции при определении Au, Pt, Pd .....	95
<i>Смагунова А.А.</i> Аналитические возможности режима высокого разрешения ИСП-МС прибора ELEMENT2: определение редкоземельных Элементов .....	100

Научное издание

# **Современные проблемы геохимии**

Материалы конференции молодых ученых

Технический редактор *А.И. Шеховцов*  
Компьютерная верстка, дизайн *И.М. Батова*

Подписано в печать 19.12.2006 г. Формат 60x90/8  
Гарнитура Times New Roman. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Уч.-изд. л. 6,8. Усл. печ. л. 12,0. Тираж 100 экз.  
Заказ 372.

Издательство Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН  
664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 1