



**Конференция  
молодых ученых - 2007**

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ГЕОХИМИИ**

Иркутск – 2007

---



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

# С О В Р Е М Е Н Н Ы Е П Р О Б Л Е М Ы Г Е О Х И М И И

*Материалы научной конференции, посвященной 50-летию Института  
геохимии им. А.П. Виноградова и 50-летию Сибирского отделения  
Российской Академии Наук  
(2-6 апреля 2007г.)*

Иркутск  
Издательство Института географии СО РАН  
2007

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, 2007. – 198 с.

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

*Редакционная коллегия:*

д.г.-м.н. А.Я. Медведев (ответственный редактор), д.г.-м.н. Н.В. Владыкин,  
к.г.-м.н. А.Б. Перепелов, д.ф.-м.н. В.И. Меньшиков, д.г.-м.н. Спиридонов,  
д.х.н. Л.Л. Петров, д.т.н. А.Л. Финкельштейн, д.г.-м.н. В.И. Гребенщикова,  
д.ф.-м.н. Е.А. Раджабов, д.г.-м.н. Загорский, к.г.-м.н. С.И. Дриль, д.х.н. В.Л. Таусон,  
к.г.-м.н. Н.В. Алымова, К.А. Гамаюнова.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Конференция молодых научных сотрудников “Современные проблемы геохимии” прошла в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН 2-6 апреля 2007 года. Эта конференция уже становится традиционной, она проводится уже шестой раз. Научная программа конференции включала заслушивание и обсуждение докладов, в которых изложены результаты исследований, проводимые как сотрудниками нашего института, так и иногородними авторами. С каждым годом расширяется география участников. В конференции приняли участие авторы от Владивостока до Екатеринбурга.

Самой представительной была секция “Геохимия магматических, метаморфических и осадочных пород”. В ней представлено 22 доклада, которые затрагивают проблемы происхождения и эволюции комплексов породных и минеральных ассоциаций земной коры и мантии. Это традиционное направление классической геохимии.

Раздел “Геохимия рудно-магматических систем и геохимические методы поисков” представлен тремя докладами.

Традиционным является раздел “Геохимия окружающей среды”. В этом разделе представлено 19 докладов, что отражает растущий интерес к экологическим проблемам. Здесь рассмотрены вопросы не только природных систем, но также влияние различных элементов на состояние здоровья людей.

В конференции вновь появились доклады по экспериментальной геохимии. Вопросы, поднятые в этом разделе, касаются как чисто геохимических исследований, так и роста кристаллов с заданными свойствами.

Завершающий раздел “Аналитические методы в геохимии”, также является традиционным. Здесь представлено 11 докладов. Все они отражают новые методы в области разработки и совершенствованию методов анализа, без которых невозможно проводить геохимические исследования на современном уровне.

*Ответственный редактор,  
д. г-м. н. А. Я. Медведев*

# ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ, МЕТАМОРФИЧЕСКИХ И ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

## **ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВУЛКАНИТОВ ХАМБИНСКОГО ХРЕБТА**

*Андрющенко С. В.*

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Хамбинская вулcano-тектоническая структура представляет собой вулканическое поле, вытянутое в СВ направлении более чем на 40 км и охватывающее хребты Хамбин и Хоруха. В его строении основную роль играют вулканиды ичетуйской свиты. Они представлены дифференцированной серией пород субщелочного ряда – трахибазальтами, трахиандезитами, трахитами, трахириолитами, комендитами и пантеллеритами. Эти толщи залегают на палеозойских гранитоидах, перекрываются раннемеловыми осадками и дислоцированы в виде крупной антиклинали с углами падения пород на крыльях до 30°. В ядре этой структуры, которое совпадает с осевой зоной грабена, вскрываются экструзивные тела преимущественно крупнопорфировых трахириодацитов и трахитов. По данным Rb-Sr и K-Ar датирования возраст вулканических толщ Хамбинского лавового поля укладывается в диапазон 159-155 млн. лет

В разрезе вулканидов четко различаются две группы пород:

Группа основных и средних пород – трахибазальты и трахиандезиты – образует мощные (до нескольких десятков метров) покровы и потоки, слагающие верхнюю часть разреза.

- 1) Группа преимущественно салических пород – риолиты, трахириолиты, кварцевые трахиты, лавы и туфы кислого состава, а также породы щелочного ряда – комендиты и пантеллериты. В нижней части разреза породы второй группы представлены преимущественно мощными экструзивными телами и покровами, в верхней – образуют небольшие (2-3 м) прослои и пачки среди покровов трахибазальтов и трахиандезитов.

### *Трахириолиты и риолиты*

Представляют собой красные и красновато-бурые порфировые и миндалевидные флюидалные породы, часто с плитчатой отдельностью. Миндалины заполняются кальцитом и халцедоном. Излом матовый, с восковым блеском. Сложение основной массы плотное, массивное. Крупные порфировые вкрапленники выполняются калиевым полевым шпатом – чаще ортоклазом, плагиоклазом (№ 30-40) – часто корродированным. Более мелкие вкрапленники представлены плагиоклазом, диопсидом, мелкими чешуйками биотита и кварцем, часто оплавленным. Рудный минерал образует мелкие идиоморфные кристаллы. Текстура пород флюидалная, слоистая. Основная масса выполнена стеклом, местами сильно разложенным. Типичный представитель трахириолитов приведен на рис. 1.

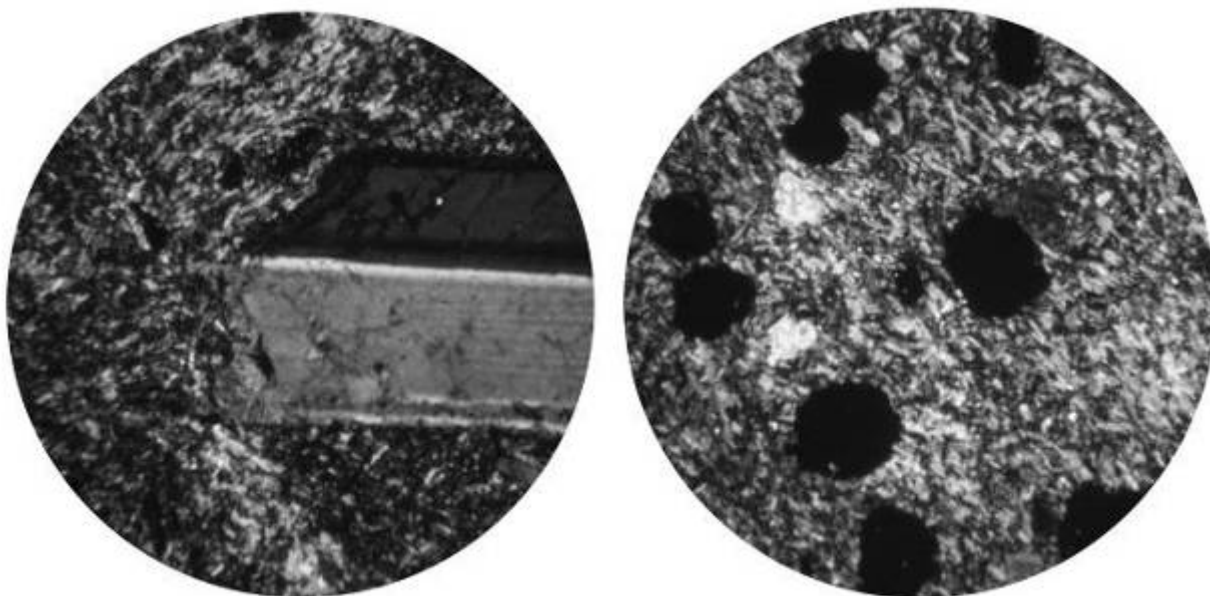
### *Трахиты*

Среди трахитов Хамбинского хребта выделяются две разновидности: афировые – основная масса микрозернистая, сложена плагиоклазом, КПШ, стеклом, и порфировые – с крупными вкрапленниками андезина, лабрадора, олигоклаза, бесцветного диопсида, ортоклаза. Из второстепенных минералов отмечаются роговая обманка, чаще всего бурая, мелкие чешуйки биотита. Рудный минерал часто имеет округлую оплавленную форму (рис.2, слева). Структура основной массы – трахитовая. Из вторичных изменений сильно развиты серицитизация, сосюритизация и пелитизация, зачастую практически полностью изменяющие первоначальный облик минералов. Минералы вкрапленников часто корродированы, обладают реакционными каймами, имеют ксеноморфную или оплавленную форму. Плагиоклаз, как правило, с обратной

зональностью. На рис. 2 приведены типичные разновидности трахитов Хамбинского хребта.



*Рис.1.*



*Рис. 2*

#### *Трахибазальты и трахиандезиты*

Базальты Хамбинского хребта плотные, массивные, черные и темно-серые породы. Встречаются пористые и миндалекаменные разновидности. В порфировых трахибазальтах вкрапленники выполнены крупными (до 10 мм) лейстами плагиоклаза № 50-70, с характерными двойниками срастания (рис.3) и, часто, зонального; встречаются крупные единичные зерна КПШ за счет оплавления приобретших форму миндалин и ориентированных так же как и плагиоклаз основной массы. В основной массе наряду с микролитами плагиоклаза, отмечаются зерна клинопироксена, реже оливина, калинатового полевого шпата, биотита, роговой обманки, участки девитрифицированного стекла и акцессории - апатит, сфен, магнетит.

Для трахибазальтов Хамбинского хребта характерна сильная разложённость всех магматических минералов. Так, пироксен замещается хлоритом, актинолитом, оливин – серпентином, плагиоклаз – соссюритом, серицитом. Кроме того, развиваются минералы группы эпидота и карбонаты.

Структура основной массы пилотакситовая, интерсертальная.



*Рис. 3*

Акцессорные минералы представлены магнетитом и гематитом, очень часто развивающиеся по главным минералам как вторичные.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Лаврентевского конкурса, проект №120.*



# ОСНОВНЫЕ ПОРОДЫ В ОРТОГНЕЙСАХ БАЙДАРИКСКОГО БЛОКА (ЦЕНТРАЛЬНАЯ МОНГОЛИЯ) – ОСТАТКИ АРХЕЙСКОЙ ПРОТОКОРЫ

**Беляев В. А.**

*Иркутский Государственный университет, Иркутск*

В составе щитов древних платформ и микроконтинентов присутствуют серые гнейсы тоналит-трондемитовой ассоциации – древнейшие породы Земли. Эти породы отображают историю формирования раннедокембрийской континентальной коры. В докембрийских метаморфических комплексах среди кислых пород встречаются линзовидные тела основных-ультраосновных пород, ориентированные согласно полосчатости метаморфитов. Такие тела рассматриваются как останцы метавулканитов основного и ультраосновного состава, реже габброидов, габбро-анортозитов, пироксенитов и интерпретируются как остатки древней, наиболее ранней коры Земли (Богатиков и др., 1991).

Байдарикский блок Дзабханского микроконтинента, где были проведены исследования, входит в состав складчатых сооружений Центральной Азии. Он включает в себя три комплекса пород: верхнеархейский байдарагинский, нижнепротерозойский бумбугерский и рифейский ульзитгольский (Козаков и др., 1997). Нами были изучены линзовидные тела кристаллических сланцев, амфиболитов и пироксенитов в серых гнейсах байдарагинского комплекса. Возраст высокотемпературного метаморфизма по цирконам из гнейсов байдарагинского комплекса - около 2650 млн. лет (Козаков и др., 2006).

Линзы пород основного состава в ортогнейсах сложены кристаллическими сланцами основного состава, пироксенитами и амфиболитами. Они имеют размер от десятков см до 2-3 м и «обтекаются» полосчатостью гнейсов.

Кристаллические сланцы основного состава (основные гранулиты) наиболее широко представлены среди исследуемых пород, их отличительная черта – массивная текстура. Преобладающие парагенезисы: Орх + Срх + Pl<sub>50-65</sub> ± Hrb, Срх + Hrb + Pl<sub>40-60</sub>. Структуры основных гранулитов – гетеробластовая (размер зерен пироксенов и роговой обманки от 0,3-0,5 до 1,5-2 мм) и гранобластовая (размеры плагиоклаза, роговой обманки, пироксенов 0,3-0,5 мм).

*Таблица 1*

**Химический состав представительных проб пород из ортогнейсов байдарагинского комплекса.**

	1	2	3	4	5
№ пробы	M06-1	M06-6	M06-18	M06-28	M06-29
SiO <sub>2</sub>	48,07	51,94	48,58	51,25	47,83
TiO <sub>2</sub>	0,753	1,321	0,241	0,148	0,347
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8	13,75	5,74	3,58	9,01
FeO*	13,82	11,44	9,57	8,92	10,79
MnO	0,238	0,185	0,124	0,175	0,192
MgO	14,513	8,081	23,128	20,852	16,985
CaO	12,531	7,375	8,345	11,464	11,166
Na <sub>2</sub> O	0,89	3,44	0,36	<0,20	1,2
K <sub>2</sub> O	0,757	1,125	0,236	0,129	0,636
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,032	0,028	0,048	0,038
ппп	1,23	0,9	3,45	3,16	1,61
Сумма	99,72	99,8	99,85	99,75	99,82

Примечание: 1 – кристаллический сланец Срх-Орх-Hrb-Pl<sub>60</sub>-Bi (Mgt); 2 – амфиболит Hrb-Pl<sub>40</sub>-Срх-Q-Bi (Mgt, Zr); основной гранулит Plк-Срх-Орх (Mgt); 4 – Тремолитит; 5 – пироксенит. Срх – клинопироксен; Орх – ортопироксен; Hrb – роговая обманка; Pl – плагиоклаз; Bi – биотит; Mgt – магнетит; Q – кварц; Zr – циркон; Plк – тальк. Анализы выполнены методом РФА в институте геохимии СО РАН.

Пироксениты обладают равномернoзернистыми структурами, близкими к панидиоморфнозернистой, и состоят из зерен амфиболизированных пироксенов размером от 0,5 до 1-3 мм. Метаморфизованный оливиновый пироксенит на треть сложен агрегатами талька и магнетита, развивающимися по оливину, и амфиболизированными орто- и клинопироксенами. Особенность пироксенитов – повышенная магнезиальность – 17-23 % MgO. К пироксенитам также относится тремолитовая порода М06-28 (~21% MgO).

Амфиболиты состоят преимущественно из роговой обманки и плагиоклаза № 40-60. В небольших количествах могут присутствовать клинопироксен, биотит, магнетит и кварц. В амфиболитах среднего состава ( $\text{SiO}_2 \sim 52\%$ ) появляется циркон. Амфиболиты характеризуются повышенным содержанием  $\text{TiO}_2$  – 1-1,3 %.

Для реконструкции магматической или осадочной природы метаморфических пород использованы диаграммы Роша (де Ля Рош, 1972) и А. П. Лисицына (Лисицын, 1978). При этом на диаграмме  $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{CaO} + \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  породы образуют одно поле, а некоторый разброс объясняется разницей составов. В одной части магматического тренда находятся исследуемые породы, а в другой – ортогнейсы Байдарикского блока (рис. 1). Таким образом, исследуемые породы отделяются от некоторых типов осадочных пород, например, граувакк. Так как на диаграмме Лисицына (рис. 2) основные гранулиты, амфиболиты и пироксениты находятся вне тренда осадочных пород, подтверждается их первичная магматическая природа.

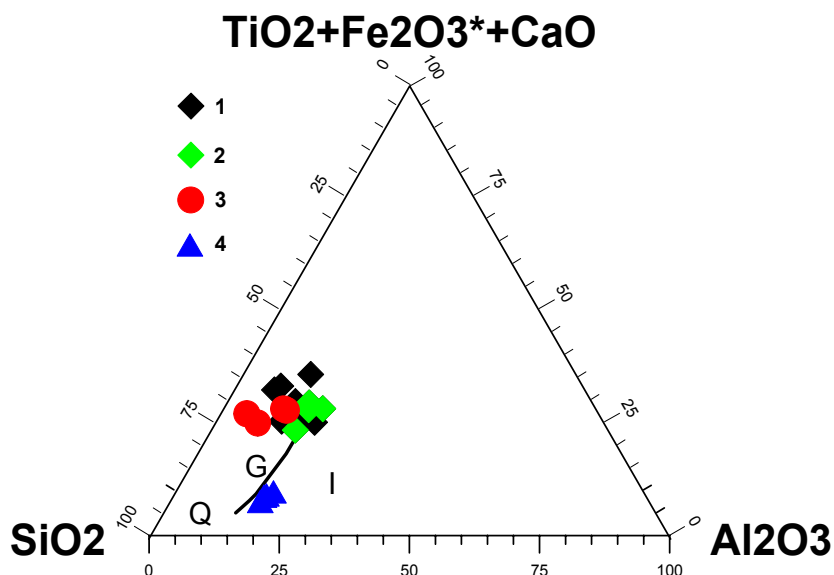


Рис. 1. Диаграмма де ля Роша для определения первичной природы метаморфических пород. 1 – кристаллические сланцы, 2 – амфиболиты, 3 – пироксениты, 4 – ортогнейсы байдарикского комплекса. Прямая линия – тренд магматических пород, Q – кварциты, G – граувакки, I – иллиты.

Тела основных гранулитов, амфиболитов и пироксенитов по взаимоотношениям с гнейсами должны являться еще более ранними образованиями по отношению к ним. В этом случае основные гранулиты, амфиболиты и пироксениты представляют собой остатки архейской «досерогнейсовой» коры основного состава.

Породы первичной коры, при метаморфизме которых образовались серогнейсовые толщи, представлены основными эффузивными и интрузивными разновидностями. По-видимому, такая кора сохранялась до верхнего архея. Исследованные породы по макросоставу можно сравнить с основными породами зеленокаменных поясов. На диаграмме  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , с помощью которой выявляются породы коматиитовой серии (Конди, 1983), часть фигуративных точек попадает в поле коматиит-толеитового тренда, часть – в поле толеитов (рис. 3).

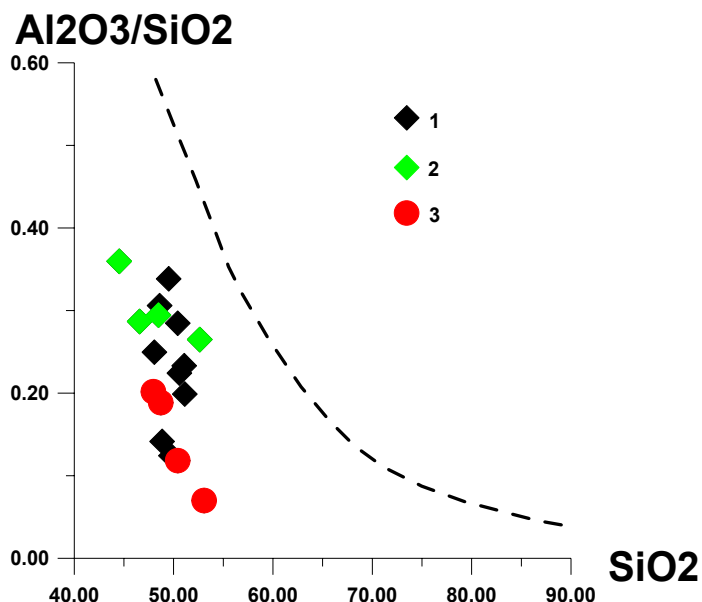


Рис. 2. Диаграмма Лисицына для отделения магматических пород от осадочных. 1 – кристаллические сланцы, 2 – амфиболиты, 3 – пироксениты. Пунктирная линия – тренд осадочных пород.

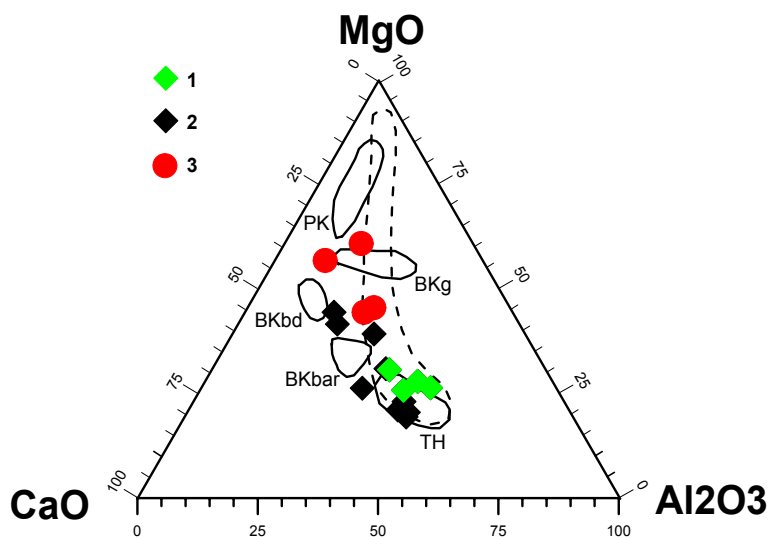


Рис. 3. Диаграмма CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показывающая распределение коматиитовых и толеитовых пород. РК – перидотитовые коматииты, ВК – базальтовые коматииты (g – гелукский тип, bd – бадпласский тип, bar – барбертонский тип), ТН – толеиты. Пунктирная линия – коматиит-толеитовый тренд. 1 – амфиболиты, 2 – кристаллические сланцы, 3 – пироксениты.

Предполагается, что наиболее магниальные разновидности пород (пироксениты и некоторые кристаллические сланцы) – это метаморфизованные базальтовые коматииты.

Основные гранулиты (кристаллические сланцы) и амфиболиты, скорее всего, представляют собой метаморфизованные базальты. На дискриминантной диаграмме Пирса (Pearce, 1979) составы основных гранулитов и амфиболитов попадают в поля известково-щелочных базальтов и базальтов COX (рис. 4).

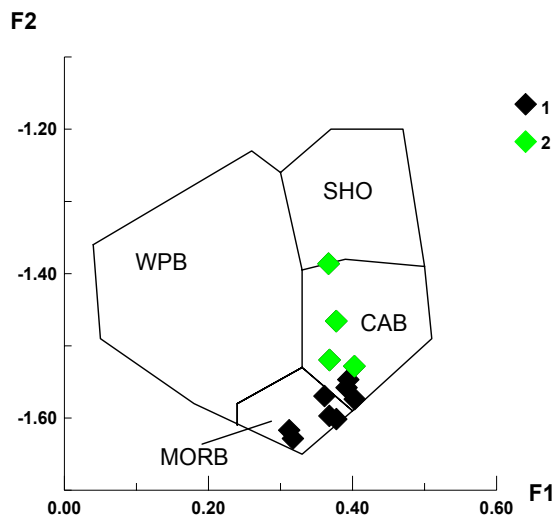


Рис. 4. Дискриминантная диаграмма Пирса для классификации базальтов. Поля: MORB – базальтов срединно-океанических хребтов, WPB – внутриплитовых базальтов, CAB – известково-щелочных базальтов, SHO – шшонитов островных дуг. 1 – кристаллические сланцы, 2 – амфиболиты.

Таким образом, линзовидные тела основных метаморфизованных магматических пород в ортогнейсах байдарагинского комплекса Байдарикского блока представляют собой реликты первичной, основной по составу, коры Земли. При переработке большого ее количества возникла протоконтинентальная «серогнейсовая» кора.

#### Литература

- Богатилов О. А. и др. // Ранняя кора: ее состав и возраст. М.: Наука, 1991, с. 15-26.  
 Козаков И. К. и др. // Петрология, 1997, Т. 5, № 3, с. 227-235.  
 Козаков И. К. и др. // Материалы III Всероссийской конференции по изотопной геохронологии. М.: ГЕОС, 2006.  
 Де Рош Х. // Материалы I Международного геохимического конгресса. М., 1972. Т. 3, кн. 1. с. 263-290.  
 Лисицын А. П. Процессы океанической седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.  
 Конди К. Архейские зеленокаменные пояса. М: Мир, 1983. 390 с.  
 Pearce J. A. // J. Petrol. Vol. 17. № 1. P.15-43.

# УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ В МИАРОЛАХ ЖИЛЫ СОСЕДКА МАЛХАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТУРМАЛИНА (ЦЕНТРАЛЬНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Вовсеенко А.С.

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Богатая цветным турмалином пегматитовая жила Соседка имеет зональное строение. Во внешней ее зоне преобладает кварц-олигоклазовый с шерлом пегматит, а во внутренней – блоковый калишпат. В обеих зонах присутствуют миаролы, которые по преобладающей минерализации разделены на 3 типа: тип “А” – кварцевые (без борной минерализации); тип “Б” – лепидолит-турмалиновые; тип “В” – аксинит-адуляровые. Будучи совершенно автономными, миаролы разных типов часто располагаются рядом (в 1-2 м друг от друга). Кроме того, обнаружена узкая, шириной 15-25 см, кавернозная зона выщелачивания (“пропарки”) с мелкокристаллическим аксинит-цеолитовым агрегатом (подтип “В<sub>1</sub>”). Характерные для миарол минералы можно разделить на две группы: относительно ранние – калишпат (ортоклаз), турмалин, клевеландит, лепидолит; более поздние – адуляр, аксинит, данбурит, борокукеит, цеолиты. Для обеих групп характерен кварц. В миаролах типа “В” турмалин (если присутствует) подвергается интенсивному процессу выщелачивания и перекристаллизации с образованием турмалиновой “ваты”. Данные об условиях минералообразования в миаролах получены при изучении стандартными методами термобарогеохимии состава и свойств первичных и, отчасти, первично-вторичных<sup>1)</sup> включений флюидов в кварце, турмалине, ортоклазе, адуляре и аксините (табл.)

**Типы флюидных включений (ФВ).** По фазовому составу при комнатной температуре выделено 3 типа ФВ: 1) газовой-жидкие с различными соотношениями фаз; 2) включения, содержащие водный раствор, газовый пузырек и кристаллическую фазу с оптическими свойствами, соответствующими сассолину ( $H_3BO_3$ ); 3) включения водного раствора с газовый пузырьком и одной или несколькими не идентифицированными анизотропными фазами ( $\pm$ сассолин). Кроме того, встречаются единичные включения, заполненные спутанно-волоконистым кристаллическим агрегатом, с небольшим количеством флюида и искаженным газовым пузырьком. ФВ 1 и 2 типов преобладают, но в ряду миарол от типа “А” к типу “В” увеличивается и количество включений 3 типа. В зональных кристаллах кварца от нижних к верхним их частям уменьшается количество включений, упрощается их фазовый состав, а форма становится более совершенной. Преобладающий размер ФВ – 10-40 мкм.

**Соленость и концентрация борной кислоты** во флюиде включений оценивалась по температурам плавления льда и растворения сассолина с использованием диаграмм для систем  $H_2O-NaCl$  (Bodnar, Vityk, 1994) и  $H_2O-H_3BO_3-NaCl$  (Peretyazhko et al., 2004). Соленость флюида варьирует от 2,7 до 11 мас.% экв- $NaCl$ . Общий интервал значений этого параметра для всех типов миарол – 3.5-9.5 мас.% экв- $NaCl$ . Наиболее высокая соленость установлена для миарол типа “Б”, а наиболее низкая – в поздней зоне кварца из миаролы типа “А”. Показатели в зоне “В<sub>1</sub>” и образцах вмещающего пегматита существенно ниже, чем в минералах из миарол. Повышенная соленость свойственна ФВ в турмалине по сравнению с другими минералами.

Для многих миароловых пегматитов, включая Малханское поле, характерна борнокислая специфика флюида (Peretyazhko et al., 2004). В минералах из миарол жилы Соседка содержания  $H_3BO_3$  во флюиде колеблются от менее 3.5 до 13 мас.%. В миароле типа “А” включения в кварце содержат меньше  $H_3BO_3$ , чем ФВ в кварце и турмалине из миарол “Б”, “В” и подтипа “В<sub>1</sub>”, однако в кварце, вмещающем миаролу “А”, концентрация  $H_3BO_3$  в среднем в 1,5 раза выше, чем в кварце из самой миаролы.

<sup>1)</sup> Первично-вторичные ФВ образованы после кристаллизации минерала, но до завершения гидротермального этапа минералообразования пегматита.

Средние содержания борной кислоты во ФВ минералов из миарол “Б” и “В” близки, но наибольшие  $C_{H_3BO_3}$  установлены в кварце из зоны “В<sub>1</sub>”. При этом в аксините этой зоны, а также в ортоклазе и адуляре из миарол с аксинитом включения 2 типа не обнаружены. В миароле типа “Б” ФВ в кварце несколько обогащены  $H_3BO_3$  по сравнению с ФВ в турмалине. Соотношение содержаний солей и борной кислоты во флюиде разных типов миарол близко к 1 либо незначительно смещается в пользу  $H_3BO_3$ , и лишь в зоне “В<sub>1</sub>” концентрации последней в среднем вдвое превышают соленость.

Таблица 1

**Результаты термометрического и криометрического изучения флюидных включений в минералах из миарол**

Тип миарол	Минерал	Зо на	Тип ФВ [n]	Температура, °С			$C_{NaCl-экв.},$ мас. %	$C_{H_3BO_3},$ мас. %	D, г/см <sup>3</sup>	P, бар
				T <sub>ice</sub>	T <sub>sas.</sub>	T <sub>hom.</sub>				
“А”	кварц*		1 [29]	-4.6÷4	39-50	130-270	6.5-7.3 (6.9)	7-9.2 (8)	0.804	2850
			2 [4]	-6.1÷4.8		140-300	6.8-8.6 (7.6)		0.805	2210
			3 [7]			160-300				
	кварц	I	1 [23]	-3.1÷2.4	25	170-350	4-5.1 (4.6)	5	0.664	1210
			2 [1]	-3.4		380	4.7		0.503	740
			3 [6]			210-310				
	II	1 [18]	-3.6		200-330	5.9		0.725	1620	
		3 [9]	-4.8		220-340	7.6		0.580	740	
	III	1 [33]	-3.7÷2.3	17-33	140-280	2.7-5.2 (3.5)	4.2-6.6 (5)	0.706	2230	
	2 [9]	230-310								
	3 [8]	220-330								
“Б”	кварц	I	1 [2]		41-54 48-53	105-185		(8.6)** (9.6)**	0.895	4580
			2 [6]			120-200			0.868	3930
		II	1 [6]	-6.3÷5.3	42-60 49	140-270	7.3-8.8 (8.3)	8-11 (9.4)	0.805	2870
		2 [16]	110-270							
	3 [4]	125-185								
	турмалин		1 [20]	-7.3÷3.9	10-42	150-320	6.3-11 (10)	3.5-8 (7.8)	0.782	1760
	2 [4]	-5.2÷4.6	285-325	6.5-7.2 (6.7)		0.670	1690			
“В”	кварц <sup>ψ</sup>		1 [16]	-3.9÷2.3		210-325	4-6.3 (4.5)		0.733	1690
			3 [4]	-3.6		275-320	5.9		0.734	1730
	кварц		1 [41]	-2		170-320	3,4	3.7-6.4 (5)	0.700	1690
			2 [6]	-4.5÷1,6		280-340	1.6-6.3 (3.9)		0.632	1400
			3 [7]	-1.8		250-330	3,1		0.690	1630
	турмалин		1 [19]	-6.2÷5.3	40-45	260-350	8.3-9.5 (9)	7.5-8.3 (7.9)	0.758	1270
			2 [2]	-5.7÷5.3		315-320	7.4-8 (7.6)		0.700	1790
			3 [5]	-4.9		300-390	7.7		0.603	940
	ортоклаз		1 [35]	-3.9÷3.1		200-320	5-6.3 (5.7)		0.741	1750
			3 [3]	-1.6		220-300	2.7		0.747	2120
адуляр		1 [40]	-5.3÷2.2		230-320	3.7-8.3 (6.1)		0.767	1750	
	3 [3]	270-315								
“В”	аксинит		1 [18]	-3.5÷2.3		230-325	3.9-5.7 (4.7)		0.730	2270
			3 [3]			320-325				
“В <sub>1</sub> ”	кварц	I	1 [4]		46-58	280-310		(10.3)**	0.745	2110
			2 [6]			160-300				
		II	1 [2]	-4.2÷3.8	37-65 57-62	160-300	5-5.7 (5.4)	7-12 (10.3)	0.762	2320
		2 [7]	170-295							
		3 [3]	290-330							
	III	1 [4]	-4.5÷3.9	52-58	120-260	5.1-6 (5.5)	11-11.5	0.738	2020	
	2 [3]	140-310								
аксинит		1 [16]	-4.1÷2.8		310-350	4.7-6.6 (5.5)		0.676	1340	
			3 [5]		320-330					

*Примечание:* T<sub>ice</sub>, T<sub>sas</sub>, T<sub>hom</sub> – температуры полного плавления льда, растворения сассолина и гомогенизации ФВ соответственно; C<sub>NaCl-экв.</sub> – соленость флюида; C<sub>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></sub> – концентрация борной кислоты; D – плотность флюида (при расчетах использовались максимальные значения T<sub>hom</sub> для данного типа ФВ); P – расчетное давление флюида при температуре 500°C (рассчитано для ФВ с максимальной T<sub>hom</sub> в каждом типе ФВ). Зоны роста (?) кристаллов: I – основание кристалла; II – промежуточная часть; III – верхняя часть (головка) кристалла.

[n] – количество изученных ФВ. В круглых скобках – среднее.

\* – блоковый (вблизи миаролы); <sup>ψ</sup> – из грубографического пегматита (вблизи миаролы).

\*\* – рассчитано с использованием среднего значения T<sub>ice</sub> для ФВ 2 типа в зоне II кристалла.

**Температуры гомогенизации ФВ (T<sub>hom</sub>).** Большинство включений гомогенизировалось в жидкую фазу, реже - в газ. Гомогенизация единичных ФВ 1 и 3

типов протекала с критическими явлениями (внезапное исчезновение пузырька). Температуры варьируют от 105-130 до 350-390°C, но наиболее характерен интервал 200-300°C. Низкие  $T_{\text{hom}}$ , вероятно, являются следствием первично-вторичности части изученных ФВ. Вместе с тем, очевидно, что в большинстве случаев  $T_{\text{hom}}$  первичных включений не соответствуют температурам захвата. Об этом свидетельствуют более низкие  $T_{\text{hom}}$  ФВ во вмещающем пегматите по сравнению с ФВ в минералах из миарол; а также в относительно более ранних кварце и турмалине – по сравнению с более поздними аксинитом и адуляром. Наряду с постепенным снижением  $T_{\text{hom}}$  однотипных ФВ от ранних частей кристалла к поздним, отмечаются и более высокие  $T_{\text{hom}}$  в поздней. Наименьшие расхождения между температурами гомогенизации и захвата ФВ свойственны образцам аксинита с самыми высокими  $T_{\text{hom}}$ , достигающими 310-350°C. Следовательно, образование более ранних кварца, ортоклаза и турмалина происходило в основном при температурах выше указанного интервала. За начало этапа гидротермального минералообразования в миаролах принимается 500°C, т.к. при этой температуре начинается плавление расплавных включений в корневых частях кристаллов кварца, растущих на стенках миарол (Peretyazhko et al., 2004).

**Плотность и давление флюида.** Плотность флюида определялась с учетом солености и концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  по методикам, изложенным в работах (Наумов, 1982; Peretyazhko et al., 2004). Ее значения варьируют от 0.503 до 0.895 г/см<sup>3</sup>, но в основном в интервале 0.700-0.800 г/см<sup>3</sup>. Повышенная плотность характерна для флюида в кварце миаролы “Б”, а наиболее низкая свойственна кварцу из миаролы “А”. При этом в блоковом кварце, вмещающем эту миаролу, флюид имеет гораздо более высокую плотность, чем в самой миароле (таблица 1).

Поскольку истинные температуры захвата ФВ минералами не известны, имеющиеся материалы не позволяют оценить реальное давление при их образовании. В таблице приведены расчетные данные по давлению для изотермы 500°C с учетом влияния  $\text{H}_3\text{BO}_3$  на давление флюида (Peretyazhko et al., 2004). Полученные значения давления варьируют от 4580 до 740 бар, но большинство их укладывается в интервал 3000-1500 бар. Более высокие значения (4580-3930 бар) установлены только для ранней генерации кварца в миароле типа “Б”. Ранее на примере одной из турмалиноносных миарол в жиле Октябрьская Малханского поля для начала гидротермального этапа была получена оценка давления 3930 бар (Peretyazhko et al., 2004), что сопоставимо с расчетными данными для изученной миаролы с турмалином в жиле Соседка. В миаролах типов “А” и “В” расчетные оценки давлений для той же температуры существенно ниже и не превышают 2320 бар.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 04-05-64109.*

### *Литература*

- Наумов В.Б. Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М.: Недра, 1982. С.85-94.
- Перетяжко И.С., Прокофьев В.Ю., Загорский В.Е., Смирнов С.З. // Петрология. 2000. Т. 8. №3. С. 241-266.
- Bodnar R.J., Vityk M.O. In de Vivo, B. & Frezzotti, M.L (eds) Fluid inclusions in minerals: Methods and Applications. Blacksburg, VA: Virginia Tech, 1994. P. 117-130.
- Peretyazhko I.S., Zagorsky V.Y., Smirnov S.Z., Mikhailov M.Y. // Chemical Geology. 2004. V.210.P.91-111.

## ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИДОТИТ-ГАББРОНОРИТОВОЙ СЕРИИ МАЛООСИНОВСКОГО МАССИВА.

Волкова М. Г.

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Малоосиновский перидотит-габброноритовый массив расположен в пределах Слюдянского кристаллического комплекса. Среди массивов этого комплекса, Малоосиновский является одним из самых крупных и наименее измененных наложенными процессами массивов. Еще М. И. Грудинин отмечал, что данный массив представляет собой петротип габброидных ассоциаций комплекса (Грудинин, 1987). Изучение геохимических особенностей формирования перидотит-габброноритовой серии Малоосиновского массива поможет решить многие геодинамические проблемы региона.

Малоосиновский массив характеризуется лополитообразной формой в разрезе и изометричной формой в плане, контакты с вмещающими породами рассеяны зонами разрывных нарушений. Вблизи пегматитовых жил и рвущих контактов с гранитоидами образуются зоны амфиболизированных габброноритов.

Перидотит-габброноритовая серия пород Малоосиновского массива включает в себя перидотиты, плагиоперидотиты, вебстериты, оливиновые габбронориты, габбронориты, которые связаны постепенными переходами между собой. Во всех породах серии постоянно присутствует позднемагматический керсутит, окаймляя рудные минералы, а также в виде крупных изометричных ойкокрystalлов, включающих в себя более ранние хадаккристаллы силикатов. В качестве аксессуарных минералов присутствуют апатит и шпинель, а рудные минералы представлены ильменитом, магнетитом, халькопиритом, пирротинном, пентландитом. Породы характеризуются массивной и пятнистой текстурами. Наиболее типичной структурой для пород является габбро-офитовая структура, на отдельных участках развиты пойкилитовая, друзитовая, келифитовая и сидеронитовая структуры, а также эмульсионные, каплевидные, дактилоскопические, древовидные и игольчатые структуры распада рудного вещества в силикатных минералах.

В результате петрографических исследований установлено, что порядок выделения минералов из базальтового расплава соответствует ряду Боуэна, и представляется следующим: вначале кристаллизовался оливин и плагиоклаз, после ортопироксен, клинопироксен. На более поздних стадиях выделялись керсутит, биотит, апатит, шпинель и рудные минералы. Следует отметить, что в плагиоперидотитах плагиоклаз кристаллизовался значительно позже пироксенов и оливинов и ксеноморфен по отношению к ним.

Подробная петрохимическая характеристика пород и минералов Малоосиновского массива изложена в предыдущих работах автора (Волкова, 2004). По щелочности-кремнекислотности породы относятся к нормальным и субщелочным, а содержание  $P_2O_5$  достигает в них 1,95%. В достаточно широких пределах варьируют содержания  $MgO$  (4,5-29%),  $Al_2O_3$  (3-20%),  $TiO_2$  (0,4-5%) и коэффициента фракционирования, что указывает на высокую степень дифференцированности интрузии. Этот вывод подтверждается и характером распределения редкоземельных элементов (РЗЭ).

Были изучены спектры распределения РЗЭ во всех типах пород массива. На диаграмме (рис. 1) достаточно четко выделяются три группы пород.



Максимальные концентрации РЗЭ отмечаются в породах с высоким содержанием  $P_2O_5$  (1,88 %) и соответственно апатита.

Вторая группа пород характеризуется средними концентрациями РЗЭ и более

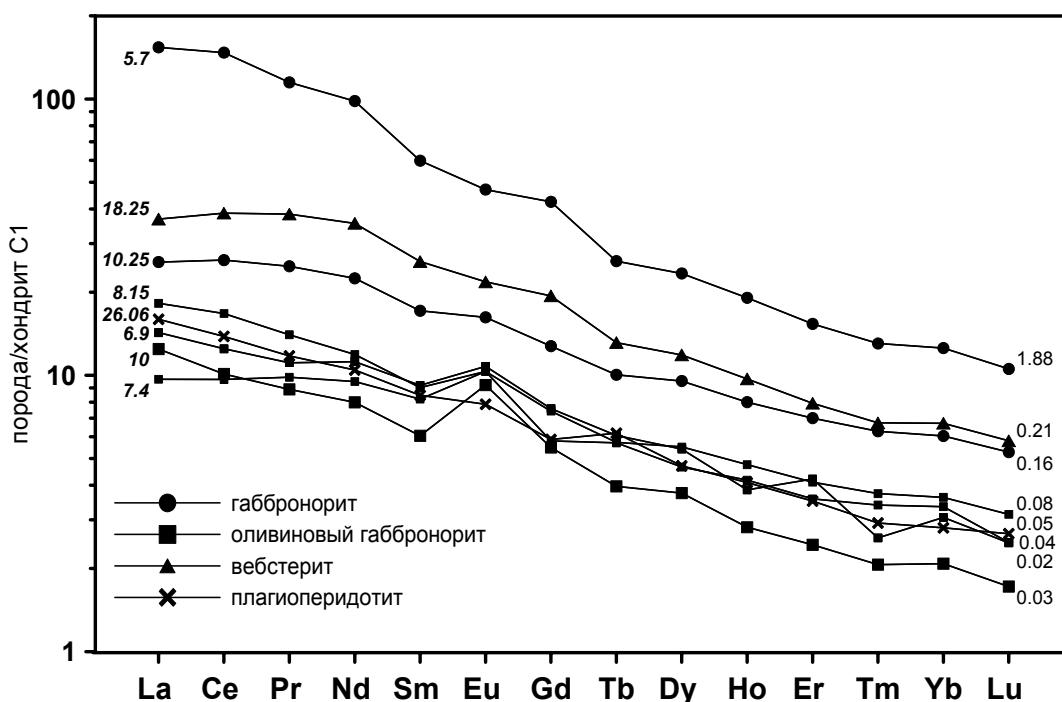


Рис. 1. График распределения редкоземельных элементов для перидотит-габброноритовой серии Малоосиновского массива. На графике справа (цифры нормальным шрифтом) вынесены содержания  $P_2O_5$  (в мас. %), слева (цифры курсивным шрифтом) –  $MgO$  (в мас. %).

низкими -  $P_2O_5$  (0,16 и 0,21%). Спектры распределения РЗЭ в этой группе пород максимально сглаженные, наклон кривых в сторону тяжелых РЗЭ более пологий, и разница в содержании легких и тяжелых РЗЭ не столь высока как в первой группе. Уровень содержания и характер кривой распределения РЗЭ определяется количеством керсутита в этих породах.

Третья группа представлена породами с низкими концентрациями РЗЭ и  $P_2O_5$  (0,03-0,08 %), это плагиоперидотиты и оливинные габбронориты. Эти породы характеризуются меньшим углом наклона кривой распределения РЗЭ в сторону тяжелых. В спектрах распределения РЗЭ габброноритов появляется характерный европиевый максимум, обусловленный присутствием в этих породах большого количество плагиоклаза (50-60 % породы). Плагиоперидотиты, напротив, представлены сглаженным спектром распределения РЗЭ, без европиевых аномалий.

Таким образом, в результате изучения распределения редкоземельных элементов в породах перидотит-габброноритовой серии Малоосиновского массива установлено, что главным носителем РЗЭ в этих породах является апатит. Кроме того, отмечается, что РЗЭ в большей степени обогащены породы, содержащие существенное количество керсутита, тогда как в оливинных габброноритах и перидотитах, где керсутита значительно меньше, концентрации этих элементов соответственно снижаются. Отсутствие взаимосвязи между содержанием  $MgO$  и РЗЭ показывает, что оливин не оказывал влияния на поведение РЗЭ в процессе формирования перидотит-габброноритовой серии массива.

#### Литература

- Волкова М. Г. Габброиды Слюдянского кристаллического комплекса // Геология, поиски и разведка полезных ископаемых и методы геологических исследований. Сборник избранных трудов научно-технической конференции. Вып. 4. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2004. – 327 с. С. 166-170.
- Грудинин М. И., Меньшиагин Ю. В. Ультрабазит-базитовые ассоциации раннего докембрия. – Новосибирск: Наука, 1987.

# ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДЕВОНСКОГО ВУЛКАНО-ПЛУТОНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ХРЕБТА КРОПОТКИНА (ВОСТОЧНЫЙ САЯН)

Дутов Е.Н.

*Институт геохимии 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, которые петрографически плохо изучены.

По условиям залегания и относительной глубине формирования пород вулканоплутонического комплекса Кропоткинского палеограбена выделены следующие фации глубинности: 1) вулканическая фация; 2) субвулканическая фация; 3) плутоническая фация.

**Вулканическая фация** представлена лавовыми потоками и покровами флюидальных трахириодацитов-трахириолитов и комендитов (и пантеллеритов), переслаивающихся с горизонтами лавобрекчий, туфобрекчий, туфов и игнимбритов трахириолит-комендитового состава, а также очень редких покровов базальтов-андезибазальтов, которые сохранились на различных гипсометрических уровнях в виде реликтов лавового плато, образованного в результате ареально-трещинных наземных извержений. Общая видимая мощность вулканитов достигает 500-600 м. По результатам Rb-Sr датирования возраст кислых вулканитов составляет  $402,1 \pm 14,9$  млн. лет

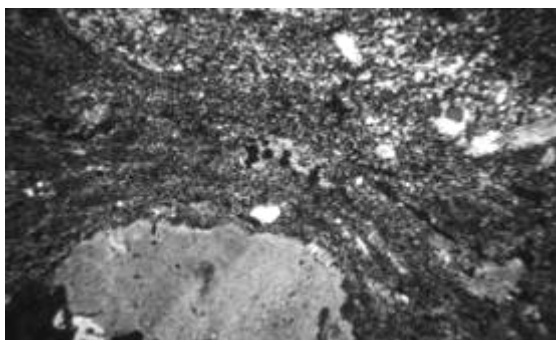


Рис.1. Трахириолит

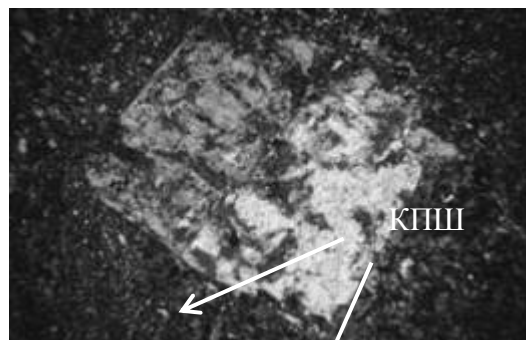
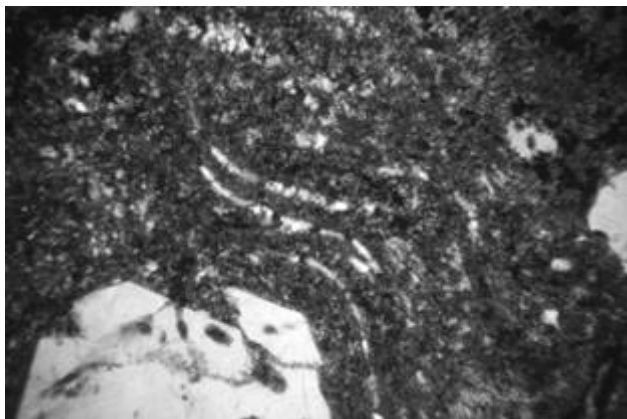


Рис.2. Двойник КПШ частично замещенный кальцитом

В порфировых и порфировидных трахириолитах вкрапленники представлены кварцем, КПШ, плагиоклазом, пироксеном. Форма зерен кварца изометричная, реже скелетная. Для КПШ характерны таблитчатые зерна, реже двойники. Плагиоклаз во вкрапленниках образует призматические кристаллы, иногда зональные. В основной массе кварц, КПШ, плагиоклаз, пироксен, магнетит. Структура основной массы микрзернистая или гранофировая. Микрзернистая структура состоит из ксеноморфных выделений

КПШ, кварца, плагиоклаза. Для гранофировой структуры характерны зерна кварца, погруженные в щелочной полевой шпат. Текстура флюидальная (рис.1) и слоистая. Вторичные минералы представлены серицитом, развивающимся по КПШ и плагиоклазам, а так же кальцитом, замещающим КПШ (рис.2).

Комендиты и пантеллериты очень схожи, и образуют общие вулканические тела. Структура порфировая и порфировидная, текстура флюидальная. Вкрапленники: кварц, КПШ, плагиоклаз, пироксен. Для КПШ характерна правильная таблитчатая форма кристаллов, иногда корродированная веществом основной массы. Пироксен образует



призматические кристаллы. Основная масса в различной степени раскристаллизованная с полосами флюидальности, обогащенными микролитами, представленными теми же минералами, что и вкрапленники (рис.3).

Рис.3. Типичный представитель комендитов

Кристаллозернистая масса представляет собой очень тонкозернистые продукты девитрификации стекол, состоящие из тончайших гранофировых сростков кварца. По плагиоклазам и КПШ развивается серицит.

Базальты-андезибазальты. Структура порфировая, порфировидная либо афировая (рис.4). Текстура массивная, флюидальная и слоистая. Во вкрапленниках: плагиоклазы (нередко зональные), ромбический и моноклинный пироксен. Содержание плагиоклаза во вкрапленниках до 50 %, форма таблитчатая или длиннотаблитчатая, так же встречаются вкрапленники обломочного облика. Иногда кристаллы интенсивно корродированы основной массой (рис.5). Моноклинный пироксен представлен авгитом и встречается не везде, ромбический пироксен наблюдается редко.

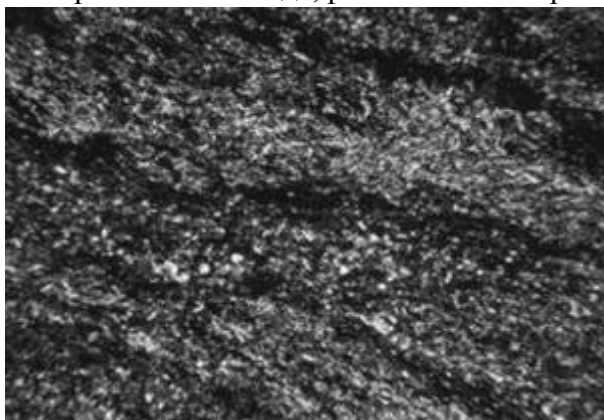


Рис.4. Афировый базальт



Рис.5. Порфировидный андезибазальт

Основная масса состоит из плагиоклаза, авгита, роговой обманки, оливина, магнетита, иногда КПШ, часто кварца, скорее всего раскристаллизованного из вулканического стекла, более характерного для этих пород. Вторичные изменения: серицитизация по плагиоклазам и КПШ, по трещинам развивается кальцит, в основной массе хлорит, развивающийся по роговой обманке и КПШ.

**Субвулканическая фация**, представленная штоками, куполами, дайками и силлами субщелочных микрогранитов и сиенитов, расположенными, как правило, внутри вулканических полей. Обычно микрограниты и сиениты прорывают вулканические трахириолиты и комендиты. В субвулканических телах наблюдается зональность с постепенными переходами микрогранитов в трахириолиты.

Породы субвулканической фации (рис.6) с мелкозернистой, аплитовой, иногда порфировидной структурой. Текстура массивная, в зонах перехода к вулканическим аналогам наблюдается слоистая текстура. Вкрапленники, как в микрогранитах, так и в сиенитах представлены КПШ таблитчатой формы.

В микрогранитах основная масса состоит из кварца, КПШ, плагиоклаза, пироксена, магнетита. Плагиоклаз находится не повсеместно, образует, как и КПШ зерна неправильной формы. Сиениты в основной массе содержат: КПШ, кварц, плагиоклаз, роговую обманку, пироксен, магнетит. Кварц и плагиоклаз встречаются не везде.

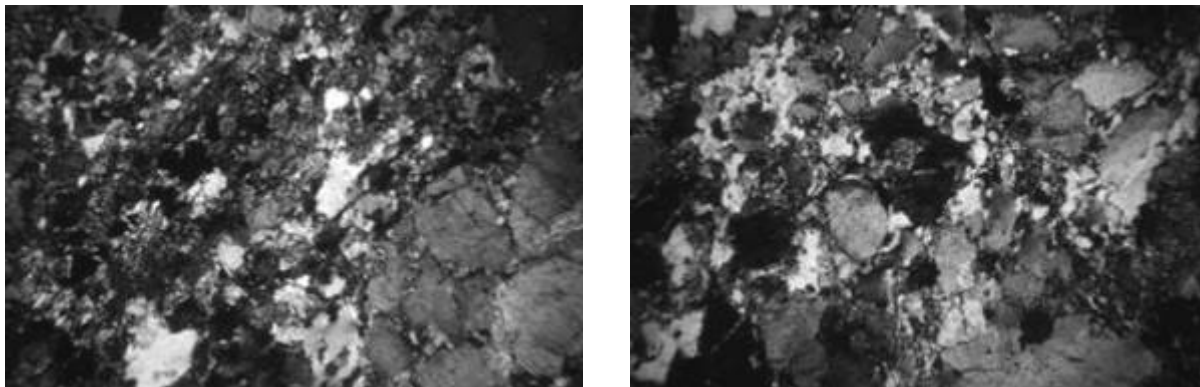


Рис.6. Микрограниты

**Плутоническая фация** пользуется преимущественным распространением среди пород вулcano-плутонического комплекса Кропоткинского хребта. Контакты плутонических образований с вмещающими породами сложные, в большинстве случаев рвущие для более ранних пород субстрата и наклонены под разными углами как в сторону вмещающих пород, так и в сторону плутонических тел. Обычно плутонические породы оказываются более поздними, отчетливо прорывая вулканические образования. Имеются участки, где непосредственно наблюдается вертикальная зональность интрузивных тел с постепенными переходами в апикальной части в типичные эффузивные породы. Среди пород плутонической фации преимущественным распространением пользуются щелочные эгириновые граниты, сиениты (кварцевые, роговообманковые), граносиениты и монцониты.

Структура плутонических пород неравномернoзернистая с массивной текстурой. В гранитах ортоклаз и микроклин образуют зерна таблитчатой формы. Плагиоклаз присутствует в виде удлинённых призматических кристаллов, и соответствует альбит-олигоклазу. Эгирин в щелочных гранитах образует зеленые зерна неправильной формы. Биотит образует таблитчатые зерна. В сиенитах КПШ представлен ортоклазом, ортоклаз-пертитом и микроклин-пертитом (рис.7), так же распространены кварцевые мирмекиты в КПШ (рис.8). Плагиоклаз № 0-10 встречается не повсеместно. Кварц находится так же не повсеместно, выполняет промежутки между других минералов, почти всегда ксеноморфный. Щелочная роговая обманка образует неправильной формы зерна. Как в гранитах, так и в сиенитах рудный минерал находится в виде идиоморфных кристаллов.

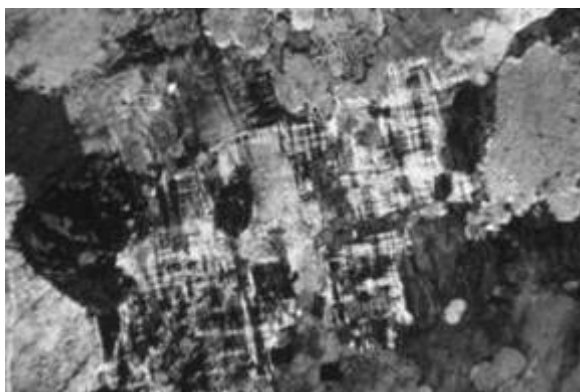


Рис.7. Пертиты в КПШ

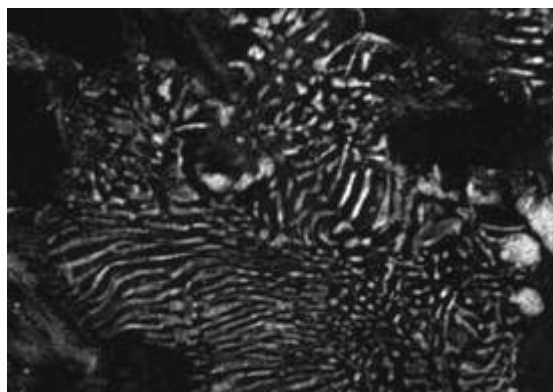
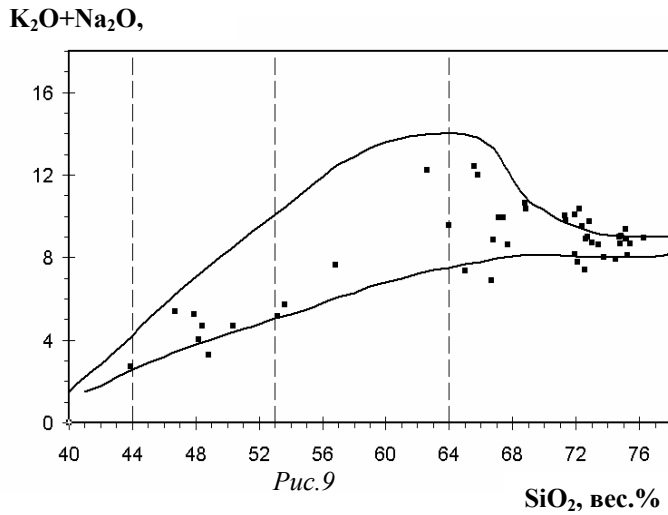


Рис.8. Мирмекиты в КПШ

Породы девонского вулcano-плутонического комплекса Кропоткинского палеограбена обладают повышенной щелочностью, на классификационной диаграмме

( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) –  $\text{SiO}_2$  их составы приурочены к полю составов субщелочных пород, принадлежат калиево-натриевой серии и статистически разбиваются на две группы по содержанию  $\text{SiO}_2$  (рис.9). К первой группе относятся породы основного и средне-основного составов – 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. %). На диаграмме AFM (рис.10) видно, что среди образований вулканоплутонического комплекса преобладают породы известково-щелочной серии.



*Работа выполнена при финансовой поддержке Лаврентевского конкурса, проект №120.*

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РОДИНГИТОВ БАЖЕНОВСКОГО ОФИОЛИТОВОГО КОМПЛЕКСА

**Ерохин Ю.В., Шагалов Е.С.**

*Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург*

Родингиты широко распространены в пределах Баженовского офиолитового комплекса. Их минералогия и петрохимия детально описаны в двух монографиях (Минералогия..., 1996; Антонов, 2003), а также в большом количестве статей (Варлаков, Поляков, 1986 и др.). Несмотря на такую изученность баженовских родингитов, геохимия метасоматитов никем не изучалась.

Минеральный состав родингитов Баженовского комплекса достаточно однообразен и главным образом состоит из граната (гроссуляра, реже андрадита), пироксена (диопсида, очень редко геденбергита), везувiana и клинохлора. Остальные минералы являются второстепенными, хотя отмечаются исключения. Так, матрицу гидротермально-измененных родингитов в основном слагают цеолиты (натролит, сколецит, шабазит и др.), гидроксиллапофиллит и пренит. Всего в родингитах установлено 77 минеральных видов (Антонов, 2003; Ерохин и др., 2005 и др.), причем 4 минерала из них определено впервые для уральского региона (годлевскит, герхардтит, ликазит, и волластонит-7Т).

Содержание микроэлементов в родингитах приводится в таблице. Наиболее существенными количествами в метасоматитах характеризуются марганец (до 4200 г/т), титан (до 3000 г/т), никель (до 2200 г/т) и хром (до 9300 г/т). Причем в зависимости от минерального состава родингита отмечаются те или иные

Таблица 1

**Содержание микроэлементов (в г/т) в родингитах**

<b>Эл-ты</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>Эл-ты</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Li</b>	0,27	0,47	0,47	0,21	<b>Ba</b>	6,18	7,78	15,46	10,81
<b>Be</b>	0,27	0,18	0,19	0,02	<b>La</b>	1,03	0,38	0,21	0,52
<b>P</b>	324,59	35,70	16,31	171,81	<b>Ce</b>	3,18	0,90	0,53	1,37
<b>Sc</b>	15,112	0,97	10,80	33,578	<b>Pr</b>	0,52	0,13	0,08	0,20
<b>Ti</b>	2091,2	205,64	157,58	2793,2	<b>Nd</b>	2,65	0,66	0,34	1,36
<b>V</b>	91,22	20,70	54,76	256,36	<b>Sm</b>	0,91	0,22	0,09	0,89
<b>Cr</b>	15,11	43,42	9326,4	55,31	<b>Eu</b>	0,08	0,28	0,15	0,04
<b>Mn</b>	2891,2	219,88	2606,4	4161,6	<b>Gd</b>	1,07	0,35	0,010	1,46
<b>Co</b>	31,63	4,53	16,49	11,21	<b>Tb</b>	0,20	0,08	0,02	0,31
<b>Ni</b>	107,46	11,63	2239,6	18,02	<b>Dy</b>	1,40	0,56	0,13	2,12
<b>Cu</b>	0,76	1,79	5,87	1,98	<b>Ho</b>	0,32	0,13	0,03	0,44
<b>Zn</b>	68,47	5,83	243,64	12,05	<b>Er</b>	0,92	0,36	0,11	1,38
<b>Ga</b>	2,11	23,14	13,46	12,91	<b>Tm</b>	0,14	0,05	0,02	0,22
<b>Ge</b>	0,16	0,003	0,27	0,22	<b>Yb</b>	0,92	0,31	0,13	1,41
<b>Rb</b>	0,86	0,52	1,21	0,61	<b>Lu</b>	0,14	0,05	0,02	0,22
<b>Sr</b>	7,13	202,45	3,98	1,15	<b>Hf</b>	0,58	0,11	0,08	0,94
<b>Y</b>	7,94	4,37	0,95	12,64	<b>Ta</b>	0,02	0,03	0,14	0,19
<b>Zr</b>	16,68	2,84	2,52	26,93	<b>W</b>	0,07	0,11	0,22	0,31
<b>Nb</b>	0,44	0,12	0,44	0,87	<b>Pb</b>	0,22	0,75	1,08	0,68
<b>Mo</b>	0,26	0,27	0,10	0,22	<b>Bi</b>	0,009	0,006	0,09	0,01
<b>Ag</b>	0,64	0,23	0,10	0,47	<b>Th</b>	0,156	0,03	0,06	0,26
<b>Cd</b>	0,15	0,02	0,08	0,11	<b>U</b>	0,01	0,003	0,04	0,02
<b>Cs</b>	0,02	1,29	0,02	0,01					

Примечание: анализы сделаны методом ICP-MS на приборе Element2 (ИГГ УрО РАН, аналитическая группа Ю.Л. Ронкина); 1 – родингит (м567/80), 2 – цеолитизированный родингит (73бж), 3 – хромистый родингит (55бж), 4 – родингит (74бж).

геохимические аномалии. К примеру, приведенные высокие содержания никеля и хрома характерны для метасоматитов (табл. 1, ан. 3) со скоплениями хромистогоgrossуляра ( $Cr_2O_3$  до 7 мас.%), обрастающего реликтовые зерна магнезиохромита, а также с большим количеством арсенидов и сульфидов никеля. В этом же образце отмечаются повышенные содержания меди, кобальта и цинка по сравнению с другими родингитами. Другой пример можно привести по цеолитизированным гидротермально-измененным метасоматитам (табл. 1, ан. 2), в которых установлено аномальное количество стронция (до 200 г/т) и цезия (до 1,3 г/т) при гораздо более низких содержаниях в других родингитах. Для этих обоих скарноидов (табл. 1, ан. 2-3) в целом характерно более низкое содержание фосфора, титана, ванадия, тория и циркония, по сравнению с оставшимися родингитами (табл.1, ан. 1, 4).

При нормировании на хондрит, спектры распределения редких и рассеянных элементов в родингитах показали два типа трендов отличных друг от друга. То же самое наблюдается в спектрах лантаноидов. Тренды с более высоким содержанием РЗЭ и отрицательной европиевой аномалией относятся к одной группе метасоматитов (табл. 1, ан. 1, 4), а с заниженным количеством редких земель и положительной европиевой аномалией – к другому типу родингитов (табл.1, ан. 2-3) (см. рис.1). На график вынесено поле родингитов из Шабровского рудного поля (по Прибавкину и др., 2004), которое почти совпадает с трендом метасоматитов с высоким содержанием РЗЭ. Только Шабровские скарноиды обладают хондритовым распределением лантаноидов и не содержат европиевой аномалии. Для них было показано, что родингитов развивались по будинам диабазов, при этом геохимия метасоматитов полностью наследовалась от субстрата (Прибавкин и др., 2004).

В нашем случае родингиты с низким содержанием РЗЭ и положительной европиевой аномалией хорошо соотносятся с трендами габбро-норитов которые имеют такое же распределение лантаноидов, только с более слабо выраженной аномалией европия. Поэтому можно предполагать, что данный тип метасоматитов образовался по дайкам габброидов.

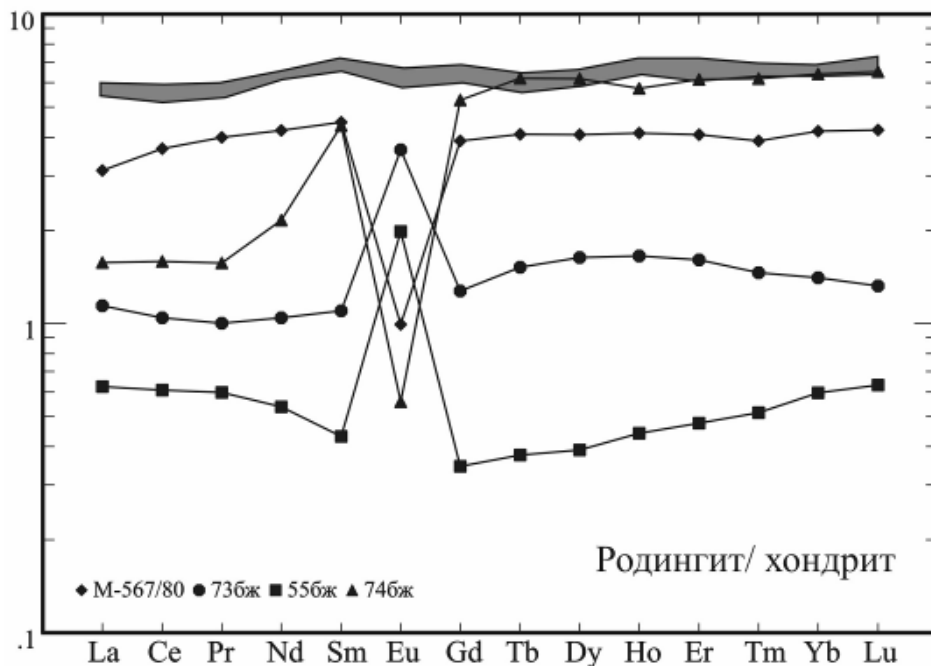


Рис. 1 Кривые рапределения РЗЭ, нормированные на хондрит (значения для нормализации, по Sun, 1982), для родингитов Баженовского комплекса. Номера проб соответствуют таблице. Поле показаны Шабровские родингиты (по Прибавкину и др., 2004).

Родингиты с более высоким содержанием РЗЭ и отрицательной европиевой аномалией отдаленно напоминают тренды распределения лантаноидов в дайках диоритов и гранодиоритов секущих гипербазитовое тело. Они также имеют подобную

европиевую аномалию, но отличаются повышенными концентрациями РЗЭ с преобладанием легких лантаноидов над тяжелыми, а не наоборот как в родингитах. Возможно, интенсивный вынос легких РЗЭ происходил при метасоматозе даек диоритов или при их становлении, когда вокруг тел формировались ореолы тальк-карбонатных и тальк-амфиболовых метасоматитов. Поэтому мы можно предполагать, что данный тип родингитов образовался по дайкам средних или кислых пород.

В целом, родингитизация пород происходит непосредственно при серпентинизации ультрабазитов и влияние метаморфической воды, а значит и геохимические свойства серпентинитов должны сказываться на метасоматитах. Это кажется вполне обоснованным, так как уже доказано, что баженовские родингиты образовались при значительном участии ультраосновного материала (по Антонову, 2003), т.е. заимствовали часть кальция и магния из окружающих серпентинитов. Возможно, именно с этим фактором и связан вынос РЗЭ при образовании аподиоритовых метасоматитов или нарастание европиевой аномалии в апогаббровых родингитах (для баженовских серпентинитов также характерна резко выраженная положительная аномалия европия).

Таким образом, на Баженовском офиолитовом комплексе устанавливается два типа родингитов (аподиоритовый и апогаббровый) со своими геохимическими особенностями, унаследованными не только от субстрата дайкового комплекса, но и от окружающих серпентинитов.

*Исследования проводятся при поддержке РФФИ (грант 06-05-64133).*

#### *Литература*

- Антонов А.А.* Минералогия родингитов Баженовского гипербазитового массива. СПб.: Наука, 2003. 128 с.
- Ерохин Ю.В., Шагалов Е.С., Клейменов Д.А.* // Ежегодник – 2004 Института геологии и геохимии. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2005. С. 244-247.
- Минералогия родингитов Баженовского месторождения хризотил-асбеста. Екатеринбург, УГГГА, 1996. 96 с.
- Прибавкин С.В., Ерохин Ю.В., Иванов К.С.* // Геология и металлогения ультрамафит-мафитовых и гранитоидных интрузивных ассоциаций складчатых областей. Материалы научной конференции (X Чтения А.Н. Заварицкого). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2004. С. 292-295.
- Sun S.S.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 46. 1982. P. 179-192.



# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМОРСКИХ САПФИРОНОСНЫХ БАЗАЛЬТОВ

Лавыгина Н.Е., Баркар А.В.

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток*

Приморские кайнозойские базальтоиды подробно изучались в течение последних десятилетий (Сахно, Денисов, 1963; Денисов, 1977-80; Иванова, 1982; Щека, 1983; Есин и др., 1990; Мартынов и др., 2002). В их пространственном распределении С.А. Щекой были выделены следующие закономерности:

1) приуроченность проявлений кайнозойского базальтового вулканизма к краям миоцен-плиоценовых прогибов (грабенообразных погружений фундамента);  
2) отсутствие связи кайнозойского магматизма с древними структурами (структурными швами, офиолитовыми прогибами, домиоценовыми впадинами).

По мнению С.А. Щеки, это свидетельствует о том, что излияния базальтовой магмы связаны с позднекайнозойской системой глубинных расколов фундамента (Щека, 1983).

В отношении сапфиросности базальтов, большинство исследователей (Есин, Перетягко, 1992; Ананьев и др., 1998, Высоцкий и др., 2002; Высоцкий и др., 2003, Баркар и др., 2003; Баркар, Гулай, 2003) предполагают генетическую связь между сапфиросными россыпями и кайнозойскими щелочными базальтоидами в Приморье. Однако, в связи с находкой микроскопического кристалла корунда в измененных гранитах вблизи сапфировой россыпи р. Кедровки, в последние годы "базальтовое" происхождение сапфиров Приморья стало подвергаться сомнению (Ханчук и др., 2002, Краснобаева и др., 2002). Для выяснения этого вопроса было проведено изучение неогеновых щелочных базальтоидов. Наиболее детально исследовались щелочные вулканы Конфетка и Подгелбаночный, в пирокластике которых обнаружены сапфиры.

## ВУЛКАН КОНФЕТКА

Щелочной сапфирсодержащий вулкан Конфетка располагается на территории Вострцовского базальтового поля, сложенного преимущественно толеитовыми базальтами. Вблизи вулкана найдено еще несколько подобных вулканических образований, однако ни в одном из них сапфиров не обнаружено. Возраст щелочно-базальтового магматизма в этом районе оценивается в 9-10 млн. лет (Есин и др., 1992; Есин и др., 1994; Мартынов и др., 2002).

Базальты вулкана Конфетка представлены оливиновыми разностями. Это - темно-серые плотные и пористые породы. Изученные разновидности имеют вкрапленники, представленные оливином, плагиоклазом, амфиболом, клино- и ортопироксеном, шпинелью, ильменитом, магнетитом, биотитом, редко гранатом. Они составляют от 10 до 50% от общего объема породы. Основная масса сложена микролитами клинопироксена (30-40%), оливина (0-20%), рудного минерала - шпинель, ильменит (2-5%) и плагиоклаза (1-5%), погруженными в стекло или криптокристаллический агрегат (40-65%), либо состоит из мелких лейст и табличек плагиоклаза, промежутки между которыми выполнены пироксенами, оливином, амфиболом или стеклом в зависимости от степени раскристаллизации. Структура основной массы витрофирная, реже - панидиоморфнозернистая. Мегакристы представлены керсутитом, титанавгитом, полевым шпатом, биотитом, шпинелью, магнетитом, ильменитом, апатитом, гранатом, цирконом, сапфиром. Размер некоторых мегакристов (ПШ, амфибол) превышает 50 мм. Также в базальтах присутствуют лерцолитовые включения, состоящие из оливина, хромдиопсида, ортопироксена и шпинели и гранатовые лерцолиты, состоящие из граната, плагиоклаза, орто и клинопироксенов, ильменита и магнетита. Согласно С.А. Щеке, такие образования, как и сами базальты, являются дериватами одной и той же магмы (Щека, 1983).

По химическому составу базальты вулкана Конфетка отличаются повышенным содержанием щелочей (табл. 3.1) и, согласно диаграмме Кокса (Сох, 1979), попадают в поле пикритов и гавайитов.

Для щелочных базальтов Конфетки характерен ряд петрохимических особенностей:

- 1) эти базальты принадлежат к Na-щелочным базальтам (4,48-3,12% Na<sub>2</sub>O) и имеют высокий показатель железистости, содержание K<sub>2</sub>O составляет 0,82-1,73%;
- 2) они высокотитанистые (1,87-3,04% TiO<sub>2</sub>);
- 3) содержат повышенные концентрации фосфора (0,71-0,90% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);
- 4) имеют пониженные содержания глинозема (12,41-16,32% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- 5) концентрации некоторых некогерентных элементов в базальтоидах вулкана повышены (Sr - 995-1576 г/т, Nb - 49-72 г/т, Zr - 230-378 г/т) (рис. 3.7).
- 6) Базальты вулкана обогащены также летучими компонентами (Cl и F), содержание, которых варьирует в пределах 270-580 и 205-317 г/т соответственно.

### ВУЛКАН ПОДГЕЛБАНОЧНЫЙ

По составу вкрапленников базальты Подгелбаночного вулкана можно разделить на пироксен-оливиновые, пироксен-оливин-плагиоклазовые. Все изученные разновидности содержат фено- и мегакристы оливина, плагиоклаза, амфибола, пироксена, шпинели, ильменита, магнетита, биотита, редко содержат апатит и гранат. Они составляют иногда до 30% от общего объема породы. В базальтах вулкана мегакристы и лерцолитовые включения достигают больших размеров.

Например, размер наибольшего задокументированного лерцолитового включения составляет около 30 см в диаметре (Щека, 1980). Также обнаружены базальты, пронизанные параллельными каналами, внутренняя поверхность которых покрыта сферолитами вулканического стекла, что говорит о насыщенности магмы флюидом.

Щелочные базальты вулкана Подгелбаночного, как и базальты Конфетки, сложены кристаллами пироксена (20-30%), оливина (10-20%), шпинели, магнетита или ильменита (2-5%), плагиоклаза (10-15%), погруженными в стекло или криптокристаллический агрегат (40-60%) или состоит из мелких кристаллов плагиоклаза, промежутки между которыми выполнены пироксенами, оливином, амфиболом. Структура основной массы панидиоморфнозернистая или витрофировая.

По химическому составу базальты вулкана Подгелбаночного щелочные. На диаграмме Кокса (Сох, 1979) большая часть базальтов попадает в поле пикритов и муджиритов, найдены также разновидности, близкие к фонолитам ( $\Sigma K_2O + Na_2O \sim 8-9\%$ ). Базальтовые туфы по составу относятся к базальтам и пикритам.

Для пород вулкана характерен ряд петрохимических особенностей:

- 1) они содержат высокие концентрации Na (4,91-3,09% Na<sub>2</sub>O) и K (0,47-4,11% K<sub>2</sub>O) и относятся к Na-K типу щелочных базальтов, в отличие от базальтоидов вулкана Конфетки;
- 2) как и породы Конфетки, они высокотитанистые (1,58-2,33% TiO<sub>2</sub>);
- 3) содержания глинозема варьируют от 12,55 до 15,25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что соответствует концентрациям глинозема в базальтах вулк. Конфетки.
- 4) железистость базальтоидов Подгелбаночного изменяется в пределах 31,11-58,89, что несколько ниже показателей Конфетки.
- 5) для большинства базальтоидов Подгелбаночного, также как для щелочных сапфиросодержащих базальтоидов севера Приморья, характерны высокие содержания Zr, однако их концентрации достигают вдвое больших величин (Zr - 480-668 г/т).

Также высоки концентрации Sr, за исключением образца 0323/1, они составляют 1125-1434 г/т, и Nb - 75-148 г/т. Как и базальтоиды вулкана Конфетка они обогащены летучими компонентами (Cl и F), однако их концентрации втрое больше и варьируют в пределах 1050-1300 и 460-680 г/т соответственно.

Таким образом, базальты сапфирсодержащих вулканов севера (Конфетка) и юга Приморья (Подгелбаночный), обладают несколькими сходными чертами:

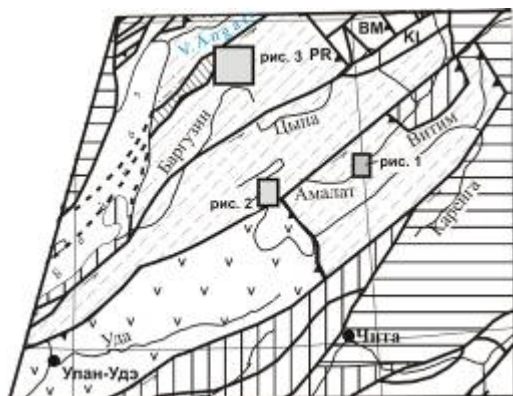
1. Они содержат мегакристы титанавгита, керсутита, шпинели, ильменита, ПШ, биотита, циркона, и включения ультрабазитов (лерцолитовые, редко гранатовые пироксениты).
2. Приморские базальтоиды сапфириносных территорий щелочные и, согласно диаграмме Кокса (Сох, 1979), большинство из них попадает в поле пикритов и гавайитов, муджиеритов, иногда встречаются разновидности близкие по составу фонолитам.
3. Эти базальтоиды имеют повышенные концентрации Na, обогащены цирконием и летучими (фтором и хлором) и это свидетельствуют о том, что значительную роль в образовании щелочных базальтоидов с мегакристами играет Cl - F- содержащий флюид.

## СИЛЛЫ БАЗИТОВ В ОСАДОЧНО-МЕТАМОРФИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ ВЕРХНЕВИТИМСКОГО И БАРГУЗИНСКОГО ТЕРРЕЙНОВ РИФЕЯ.

**Ласточкин Н.И., Ситникова В.С.**

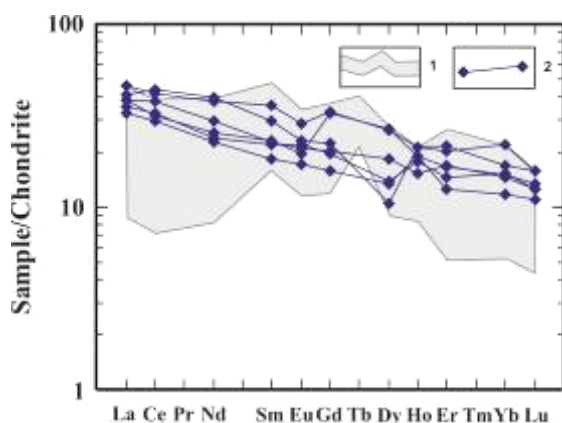
*Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ*

Верхневитимский и Баргузинский террейны выделены на Геодинамической карте (рис. 1.) Байкальского региона слагают два осадочно-метаморфических комплекса рифея (Булгатов А.Н., 1973).



*Рис. 1.* Схема террейнов Западного Забайкалья

- 1 – Сибирский кратон;
- 2–V-V-Верхневитимский турбидитовый террейн;
- 3–B-R-Баргузинский турбидитовый террейн;
- 4–рифейские комплексы;
- 5 – левые сдвиги



*Рис. 2.* Распределение REE в метабазахитов, нормированных по обыкновенному хондриту [Sun S.S., McDonough W.F., 1989]

- Метабазахитов:
- 1 – Верхневитимский турбидитовый террейн;
  - 2 – Баргузинский турбидитовый террейн

**Верхневитимский турбидитовый террейн.** От слияния рек Б. и М. Амалат к юго-западу через водораздел Витим-Б.Амалат до водораздела Витима и Муясына, на протяжении почти 200 км террейн сложен двумя согласно залегающими метаморфизованными толщами, соответствующие двум свитам: внизу талалинская доломито-гнейсово-сланцевая мощностью до 7 км, вверху хойготская кварцито-сланцево-известняковая мощностью до 5 км. Метаморфизм пород обеих свит отвечает амфиболитовой фации кианит-силлиманитовой серии (630-670 °С, 4,8-6,5 кбар). Первичный состав пород талалинской свиты был песчано-алевролит-пелитовым, который относится к проксимальным и дистальным фациям континентального склона и его подножия, хойготской свиты – алевролит-пелит-известняковым, образовавшимся в мелководных условиях. Кластогенный материал свит представлен кварцем и олигоклазом и основным его источником служила континентальная кора с модельным возрастом Т (ДМ – 2 st) 1785 Ма (Рыцк Е.Ю., Ризванова Н.Г.,2002). Верхняя возрастная граница определяется тем, что они рвутся гранитами с возрастом 790 Ма (Рыцк Е.Ю.,2002).

Метаморфические породы обеих свит содержат прослои и горизонты амфиболитов и амфиболовых сланцев. Мощность их от долей сантиметров до 300-350 м. Амфиболитовые тела в большинстве своем согласные со складчатостью. Морфология тел не всегда пластовая. Иногда они имеют форму линз с острыми или тупыми окончаниями. Нередко пластовые тела коленообразные и с раздувами, а их контакты с уступами, а сами силлы заключают ксенолиты вмещающих пород, при этом

пластовая форма последних не сохраняется. От более мощных силлов отходят апофизы в виде «хвостов» и «прожилков», секущих косо и перпендикулярно слоистость вмещающих пород. Амфиболитам присуща blastовая структура, массивная, полосчатая и линзовидно-полосчатая текстура. Состав пород двухкомпонентный: роговая обманка (30-80 %) и измененный плагиоклаз. Метаморфизм амфиболитов соответствует также амфиболитовой фации. Приведенные факты свидетельствуют о том, что амфиболитовые тела представляют собой базитовые силлы.

Амфиболиты по концентрации  $TiO_2$  (масс.%) можно разделить на умереннотитанистые (1,19-1,42 в 3 пробах из 29 анализов), умеренно высокотитанистые (1,75-2,34 в 12 пробах), высокотитанистые (2,55-3,78 в 5 пробах). С  $TiO_2$  положительно коррелируются содержания  $P_2O_5$  (0,05-0,38 % масс. %), Zr (54-190 г/т), Y (25-46 г/т), Nb (3-14 г/т). Остальные окислы и элементы-примеси с титаном не коррелируются, содержания их варьируют в значительных пределах.

**Баргузинский турбидитовый террейн.** В бассейнах рек Баргузин, Намама и Няндони с притоками Инамакит и Ангиджан, террейн образован тремя свитами: уколкитская, няндониская и баргузинская, мощностью 13,0-13,5 км (Иванов Л.Е., 1975, 1981; Колесников А.В., Анисимова З.М., 1960). Нижняя граница серии предположительно определяется Sm-Nd модельным возрастом гранитов прорывающих отложения котерской серии в местах распространения базитовых силлов  $T(DM)^2 = 954-780$  Ma (Рыцк Е.Ю., 1998). Уколкитская свита серии сложена в основном гравелитами, песчаниками туфового и вулканомиктового происхождения. Отложения няндонинской свиты, состоят из песчано-сланцевых ритмично построенных горизонтов и прослоев Гранитоиды, прорывающие отложения котерской серии в местах распространения силлов базитов имеют Sm-Nd модельный возраст  $T(DM)^2 = 954$  и  $780$  Ma (Рыцк Е.Ю., 1998). Верхняя возрастная граница определяется несогласным залеганием на них V –  $\epsilon_2$  терригенно-карбонатных отложений, образовавшихся на пассивной континентальной окраине. Венчают разрез серии отложения баргузинской свиты, которая характеризуется как песчано-сланцево-известняковая, накопившаяся в условиях мелководного бассейна.

Вмещающими для базитовых силлов Баргузинского террейна являются отложения Уколкитской и Няндонинской свит. Базиты силлов высоко  $TiO_2$  (1,87-3,10 масс.%), высоко  $P_2O_5$  (0,20-0,45 масс.%) с повышенной концентрацией Y (30-46 г/т), Zr (109-139 г/т), Nb (15-28 г/т). Спектр распределения РЗЭ в них дифференцированный:  $((La/Yb)_N = 1,88-3,18)$ . По указанным параметрам базиты Баргузинского террейна близки к толеитовым базальтам Гавайско-Императорской провинции Тихого океана по И.Н. Говорову (1996). (Источником этих базальтов являлись мантийные плюмы.)

Закключение.

Эволюцию земной коры Верхневитимского и Баргузинского турбидитовых террейнов можно представить в следующем виде. На раннепротерозойской континентальной коре, приблизительно в конце среднего рифея был заложен морской бассейн. На фоне дифференцированных тектонических движений происходило накопление турбидитовых отложений. После относительного заполнения впадины морского бассейна терригенными турбидитами началось мелководное преимущественно карбонатное осадконакопление. Внедрению базитов с образованием силлов способствовало сжатие (Хиллс Е.Ш., 1967), которое вызвало локальное растяжение и отслоение пластов друг от друга. Поэтому можно допустить, что образование базитовых силлов произошло в самом начале коллизионно-аккреционного этапа во второй половине позднего рифея, до начала тектонических дислокаций. В более позднюю стадию этого этапа проявилась складчатость отложений морского бассейна, в которой участвовали силлы базитов, произошло внедрение гранитоидов и амфиболитовый метаморфизм осадочных пород и базитов силлов.

Базиты Верхневитимского и Баргузинского террейнов по петрохимическому и геохимическому составу близки между собой (табл.1). По содержанию  $TiO_2$  они относятся к умеренно и высокотитанистым (1,75-3,10 масс.%), умеренно и

высокофосфатные  $P_2O_5$  (0,05-0,45 масс.%) с повышенной концентрацией Y (25-46 г/т), Zr (54-190 г/т), Nb (3-28 г/т). Спектр распределения РЗЭ в них дифференцированный (рис. 2), близок к базальтам EMORB-типа:  $(La/Yb)_N = 1,66-3,18$ .

Таблица 1

Компоненты %	Верхне-Витимский турбидитовый террейн	Баргузинский турбидитовый террейн
TiO <sub>2</sub>	1,75 – 2,34	1,87 – 3,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05 – 0,38	0,20 – 0,45
Zr	54 – 190	109 – 149
Y	25 – 46	30 – 46
Nb	3 – 14	15 – 28
(La/Yb) <sub>N</sub>	1,66 – 2,78	1,88 – 3,18

### Литература

- Булгатов А.Н. Протерозойская (байкальская) и раннекаледонская тектоника Ципа-Витимского междуречья (Западного Забайкалья) // Геология и геофизика. 1973. N 7. С. 26-32
- Иванов Л.Е. Геологическая карта СССР. Масштаб 1:200000. Лист N-49-III. Объяснительная записка. М.: Недра, 1975. 97 с.
- Иванов Л.Е. Геологическая карта СССР. Масштаб 1:200000. Лист N-49-X. Объяснительная записка. М.: Недра, 1981. 76 с.
- Колесников А.В., Анисимова З.М. Геологическая карта СССР. Масштаб 1:200000. Лист N-49-IX. Объяснительная записка. М.: Госгеолтехиздат, 1960. 72 с.
- Рыцк Е.Ю., Неймарк Л.А., Амелин Ю.В. Возраст и геодинамические обстановки формирования палеозойских гранитоидов северной части Байкальской горной области // Геотектоника. 1998. № 5. С. 46-60.
- Рыцк Е.Ю., Сальникова Е.Б., Яковлева С.З., Котов А.Б., Ковач В.П., Шалаев В.С. Раннебайкальские гнейсо-граниты Баргузно-Витимского микроконтинента (Центрально-Азиатский складчатый пояс): новые U-Pb данные // Геология и геофизика на рубеже XX и XXI веков. Материалы конференции. Иркутск, 2002. С. 401-402.
- Рыцк Е.Ю., Ризванова Н.Г., Сальникова Е.Б., Ковач В.П., Яковлева С.З., Макеев А.Ф., Крымский Р.Ш., Шалаев В.С., Богомолов Е.С. Результаты изотопно-геохронологического исследования для обеспечения ГСР-200 на территории республики Бурятия. Спб: Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, 2002.
- Хиллс Е.Ш. Элементы структурной геологии. М.: Недра, 1967. 479 с.

## ВЕЩЕСТВЕННЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ПРИСАЯНСКОГО ВЫСТУПА ФУНДАМЕНТА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Левицкий И.В.

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

В юго-западной части фундамента Сибирской платформы выделяется два докембрийских краевых выступа - Присаянский и Южно-Енисейский. Присаянский (Шарыжалгайский) выступ является наиболее крупным. В нем выделяются блоки (Мельников, 1979): юго-восточный - Иркутный, центральный – Жидойский, северо-западный – Китайский. В Иркутном и Жидойском блоках развиты породы гранулитовой фации метаморфизма шарыжалгайской серии, а в Китайском блоке – (китайская серия) (достоверных датировок по возрасту нету), породы метаморфизованные в условиях от гранулитовой до амфиболитовой фаций и породы Онотского зеленокаменного пояса. Большинство исследователей считают (Эволюция 1988), что китайская серия (свита) в архейском разрезе Присаянья залегает выше шарыжалгайской, но есть мнение (Геология СССР 1964), что она является частью слюдянского комплекса.

Метаморфические породы Иркутного блока представлены двупироксеновыми плагиосланцами, эндербитами, биотит-гранатовыми и биотитовыми гнейсами, реже - амфиболитами, высокоглиноземистыми сланцами, метагипербазитами, редкими пластами доломитовых мраморов (мощностью до 200 м на Белой Выемке), пироксеновых кальцифиров и кальцитовых мраморов (мощностью от 1 см до 20 м).

В Жидойском блоке доминируют породы китайской серии: 1) район Байкальского железорудного месторождения; 2) междуречье Средней и Малой Черемшанок (правые притоки р. Китай). Здесь распространены биотитовые, биотит-гранатовые, высокоглиноземистые кордиеритовые плагиогнейсы. Двупироксеновые сланцы и гнейсы в этом блоке распространены гораздо меньше, чем в Иркутном блоке, а кварциты, особенно железистые, больше. Карбонатные породы в Жидойском блоке представлены многочисленными, но относительно маломощными (до 50 м) пластами кальцитовых мраморов и пироксеновых кальцифиров.

В Китайском блоке были изучены доломитовые и кальцитовые мраморы, кальцифиры Китайского силлиманитового месторождения и мраморы Онотского зеленокаменного пояса. Мраморы и кальцифиры в районе Китайского силлиманитового месторождения образуют многочисленные и довольно мощные пласты (до 200 м). Породы Онотского зеленокаменного пояса метаморфизованы в условиях от амфиболитовой до эпидот-амфиболитовой фаций, где в камчадальской и бурухтуйской свитах есть мощные (до 600 м) пласты доломитовых и магнетитовых мраморов.

Для выявления особенностей состава и проведения корреляций между блоками и сериями, слагающими Присаянский краевой выступ, было проведено сравнение вещественного состава карбонатных пород – мраморов и кальцифиров. Такой анализ позволил выявить особенности условий карбонатообразования в различных частях Присаянского выступа и установить сходство и различия между породами различных частей этой структуры.

Для кальцитовых мраморов пород китайской серии характерны очень высокие содержания MnO и низкие MgO (рис 1). Мраморам Онотского зеленокаменного пояса также присущи повышенные содержания MnO при очень высоких концентрациях MgO, которые отражают их магнетитовый состав. Для мраморов и кальцифиров шарыжалгайской серии в Иркутном блоке характерны наиболее низкие содержания MnO. В кальцифирах Жидойского блока отмечаются высокие содержания MnO и низкие - MgO, сходные с распределением этих элементов в мраморах китайской серии Китайского блока. Это говорит о возможности их формирования в одном бассейне и отнесения к единому стратиграфическому уровню.

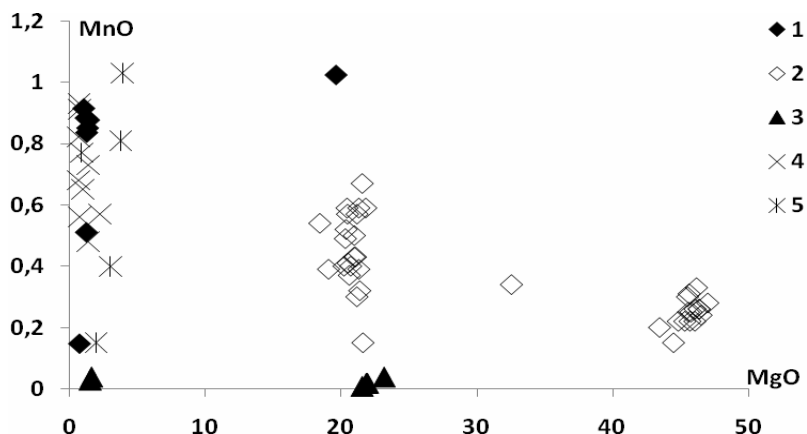


Рис. 1. Соотношение MgO и MnO (Мас.%) в карбонатных породах Присяянского краевого выступа фундамента Сибирской платформы. Здесь и далее: 1 – породы Китойского силлиманитового месторождения (китойская серия Китойского блока); 2 – мраморы и кальцифиры Онотского зеленокаменного пояса (камчадальская и бурухтуйская серии Китойского блока), 3 – породы шарыжалгайской серии (Иркутный блок, побережье оз. Байкал); 4-5 – мраморы и кальцифиры шарыжалгайской серии (4 – района Байкальского железорудного месторождения, 5 – р.р. Средняя и Малая Черемшанки, Жидойский блок).

Распределение  $Fe_2O_3$  общ и MgO в карбонатных породах (рис.2) близко к поведению MnO и MgO (рис. 1). В китойской серии содержание  $Fe_2O_3$  в породах не самое высокое, но и не низкое, а концентрации MgO незначительны. Для мраморов Онотского пояса характерны умеренные содержания  $Fe_2O_3$  общ и самое высокое содержания MgO, что связано с присутствием здесь магнезитовых мраморов. Для карбонатных пород шарыжалгайской серии в Иркутном блоке характерны очень низкие содержания  $Fe_2O_3$  и MgO. В породах Жидойского блока отмечаются самые высокие содержания  $Fe_2O_3$ , и довольно низкие – MgO. Из графика (рис. 2) видно, что и по этим показателям мраморы Жидойского блока очень похожи на мраморы китойской серии Китойского блока.

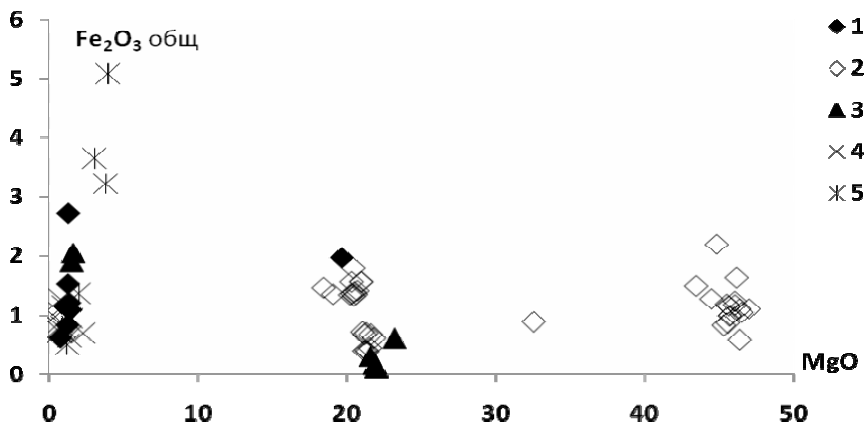


Рис. 2. Соотношение MgO и  $Fe_2O_3$  (Мас. %) в карбонатных породах Присяянского краевого выступа фундамента Сибирской платформы

Распределение Sr и Ba в карбонатных породах различных серий Присяянского краевого выступа имеет отличия (рис 3). Для карбонатных пород Китойского блока – китойской серии Китойского силлиманитового месторождения и Онотского зеленокаменного пояса характерны наиболее низкие содержания этих элементов, что, несмотря на различия в содержания главных компонентов, может свидетельствовать об их формировании в разных частях единого палеобассейна. Кальцифирам шарыжалгайской серии Иркутного блока обычно присущи высокие содержания Ba и Sr, а доломитовым мраморам очень низкие их концентрации, близкие к концентрациям в Китойском блоке. Мраморы разных участков Жидойского блока – района



железорудных месторождений и рек Ср. и М. Черемшанок обычно обогащены Sr, но содержат умеренные количества Ba. Все это свидетельствует об их сходстве и подтверждает необходимость их объединения в одном стратиграфическом подразделении и блоке Присяянского выступа.

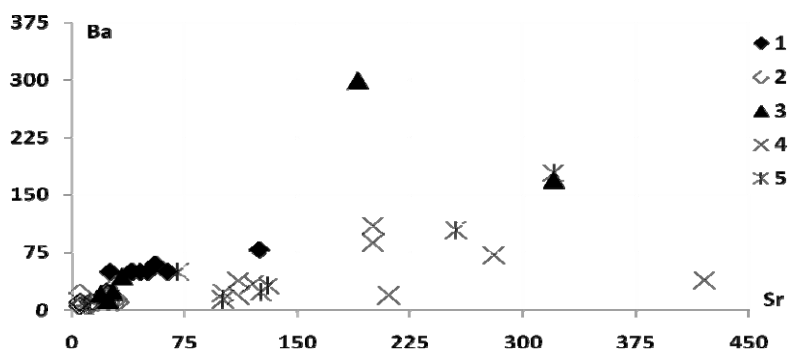


Рис. 3. Соотношение Ba и Sr ppm в карбонатных породах Присяянского краевого выступа фундамента Сибирской платформы

В результате выполненных исследований установлены сходство и различия вещественных характеристик карбонатных пород из разных серий и блоков Присяянского краевого выступа фундамента Сибирской платформы. Породы Китойского блока очень похожи на породы Онотского зеленокаменного пояса по содержаниям  $Fe_2O_3$  общ, MnO, Sr и Ba, но по концентрациям MgO они несопоставимы. Карбонатные породы Байкальского железорудного месторождения и рек Ср. и М. Черемшанок Жидойского блока по содержанию петрогенных и редких элементов близки между собой. Единственное отличие заключается в том, что в породах Байкальского месторождения наблюдаются высокие содержания Sr. Доломитовые мраморы Иркутского блока по количеству  $Fe_2O_3$  общ, MgO, Ba, Sr отличаются от доломитовых мраморов Китойского блока, а кальцифиры по содержаниям этих элементов похожи при этом на породы Китойского блока и Онотского пояса, и близки по концентрациям к породам Байкальского месторождения.

Изучение состава карбонатных пород важно для проведения геологических корреляций в Присяянском краевом выступе. Кроме того, с этими породами связаны месторождения флогопита, шпинели, сапфира, корунда, рубина, которые давно известны в шлихах Китойского блока и задачей является обнаружение их коренных месторождений, среди тех или иных комплексов пород.

### Литература

- Геология СССР том XXXV. Москва: Издательство «Недра» 1964. - 628 С.  
 Грабкин О.В. Мельников А.И. Структура фундамента Сибирской платформы в зоне краевого шва. Новосибирск: Издательство СО «Наука». 1980. - 91 С.  
 Интерпретация геохимических данных. Москва: Из-во: «Интермет инжиниринг». 2001. - 288 С.  
 Эволюция земной коры в докембрии и палеозое (Саяно-Байкальская складчатая область). Новосибирск: Наука СО. 1988. - 160 с

## К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ЭЛЬВАНОВ И ОНГОНИТОВ

Левин А. В.

*Институт земной коры СО РАН, Иркутск*

Эльваны являются малоглубинными аналогами субщелочных гранитоидов, с повышенным содержанием В, редких и рассеянных элементов, с преобладанием К над Na.

Эльваны известны в ряде редкометальных провинций, где они находятся в тесной пространственной и генетической связи с редкометальными гранитоидами, онгонитами и глубинными разломами. На месторождении Кумды – Куль (Сев. Казахстан) эльваны не связаны с гранитами, они залегают среди метаморфических пород и бластомилонитов с алмазной и графитовой минерализацией.

Все эльваны независимо от месторасположения характеризуются повышенным содержанием  $\text{SiO}_2 > 70\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 13,5\%$ , MgO до 1,4%,  $\text{Fe}_{\text{сумм}}$  до 3,5%, CaO до 0,96%, В до 1,58%, причем самые высокие концентрации этих элементов характерны для эльванов Кумды – Куля. Для образования эльванов, в которых турмалин является породообразующим минералом, очень велика роль Mg, входящего в турмалин. В эльванах Кумды – Куля при повышенном содержании В резко падает содержание F в породе до 0,03% и многих редких элементов Li 2-5г/т, Rb до 170г/т, Cs до 1г/т, Ta до 0,05г/т, Nb до 0,32г/т. В эльванах связанных с редкометальными гранитами и особенно с онгонитами наблюдаются более высокие концентрации этих элементов (Антипин В. С., 2002). Эльваны Корнуолла связаны с оловоносными гранитами и имеют повышенные концентрации Sn до 530г/т, F до 0,4%, В – 200г/т. В эльванах Горного Алтая связанные с Калгутинскими редкометальными гранитами и онгонитами наблюдаются повышенные концентрации F до 0,37%, В до 80г/т, Li до 346 г/т, Cs до 250 г/т, Be до 121 г/т. Эльваны Прибайкалья приурочены к Уругудей – Утуликскому поясу в пределах, которых присутствуют дайки онгонитов, монцогаббро – монцодиоритов, небольшие интрузии лейкогранитов. Эльваны характеризуются содержаниями F до 1,2%, Li до 340 г/т, Rb до 490г/т, В до 53г/т (Антипин В. С.).

Состав исходной породы и глубинного флюида влияет на редкометальный состав эльванов. Заметен антагонизм В и F. При повышенном содержании F и сопутствующих с ним редких элементов, падает содержание В. И, наоборот, при больших содержаниях В резко уменьшается количество F и редких элементов.

Обычно породы, вмещающие эльваны, не характеризуются повышенными концентрациями В, но эльваны часто располагаются вблизи зон глубинных разломов и это указывает на связь борной минерализации с глубинным бороносным флюида, но при этом редкоэлементный состав эльванов с одной стороны контролируется породой, а с другой составом флюида. Бороносные и фтороносные флюидные системы достаточно автономны, так как дайки эльванов и онгонитов обычно разобщены и в пространстве и во времени, причем онгониты более поздние по отношению к эльванам. Температуры кристаллизации эльванов от 640 до 710°C, онгонитов 560-650°C (Владимиров А. Г., 1998). Нахождение их совместно в пределах одного структурно – вещественного комплекса косвенно указывает на их формирование в единой ювенильной флюидной системе, которая, возможно в ходе эволюции распадается на автономные фторидные и боровые подсистемы.

### *Литература*

- Антипин В. С., К. Холлс, М. А. Митичкин, П. Скотт, А. Н. Кузнецов. Эльваны Корнуолла (Англия) и Южной Сибири – субвулканические аналоги субщелочных редкометальных гранитов. // Геология и геофизика, 2002, т. 43, № 9, с. 847-857.
- Антипин В. С. Эльван – онгонитовый магматизм различных редкометальных провинций.
- Владимиров А. Г., Выставной С. А., Титов А. В. И др. Петрология раннемезозойских редкометальных гранитов юга Горного Алтая. // Геология и геофизика, 1998, т. 39, № 7, с. 901-916.

## БАЗИТОВЫЙ МАГМАТИЗМ АРГИМБАЙСКОГО ИНТРУЗИВНОГО ПОЯСА: СОСТАВ И ГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Лобанов С.С., Хромых С.В.

*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск*

Аргимбайский интрузивный пояс расположен в пределах Чарской структурно-формационной зоны Восточного Казахстана, сформированной в результате коллизионного столкновения Сибирского и Казахстанского континентов в позднем палеозое. В составе Аргимбайского интрузивного пояса выделяется около 10 габбродных массивов. Исследования их геологического строения, проведенные в 70-х–80-х годах (Ермолов и др., 1983) показали, что в массивы интрузивного пояса сложены базитами двух ассоциаций – габбро-плагиосиенитовой и пикритоидной. В рамках настоящего исследования были изучены два массива – Аргимбайский массив в северо-западной части, как наиболее крупный и являющийся петротипическим для аргимбайского комплекса, но включающий лишь габбро-плагиосиенитовую ассоциацию и Кокпектинский массив в юго-восточной части интрузивного пояса, сложенный базитами обеих ассоциаций.

Аргимбайский массив имеет размеры около 60 км<sup>2</sup> и сложен породами габбро-плагиосиенитовой ассоциации. Основной объем интрузива (около 95 % площади выхода) слагают габбро, которые зачастую подвержены процессам альбитизации. Небольшое распространение имеют габбро-эссекситы, слагающие шпирь площадью до 15-20 м<sup>2</sup> в габбро. С габбро-эссекситами часто совмещены маломощные (5–15 см) жилы плагиосиенитов. Породы массива прорывают терригенные и вулканогенно-осадочные отложения нижнего карбона с образованием роговиков на контактах. Габбро Аргимбайского массива имеют микродолеритовую или долеритовую структуру, сложены преимущественно плагиоклазом лабрадор-андезинового состава (60-70 об.%) и клинопироксеном (субкальциевый авгит, 15-20 об.%), подчиненное распространение имеют, калиевый полевой шпат (5-8 об.%), кварц (3-5 об.%), биотит (2-3 об.%), апатит (2-3 об.%), ильменита (1-3 об.%). Габбро-эссекситы – крупнозернистые резко порфирированные породы, каркас которых сложен плагиоклазом олигоклаз-андезинового состава и клинопироксеном, пространство между которыми заполнено ансамблем альбита, калишпата, клинопироксена и кварца. Плагиосиениты – мелкозернистые породы, сложенные преимущественно альбитом (70-80 об.%), кварцем (5-10 об.%) и калишпатом (5-10 об.%), неравномерно замещающим плагиоклаз. Характерной их особенностью является малое количество темноцветов, представленных клинопироксеном (1-2 об.%) и ильменитом (1-2 об.%).

Кокпектинский массив площадью около 4 км<sup>2</sup> представляет собой силл мощностью около 400 метров. Массив сложен породами двух ассоциаций – габбро-плагиосиенитовой и пикритоидной. Первые слагают подошву и кровлю массива, вторые слагают два самостоятельных тела, расположенных в центральной части силла. Взаимоотношения обеих ассоциаций в этом массиве выявить не удалось, однако в расположенном поблизости Петропавловском массиве П.В.Ермоловым с соавторами (1983) описаны апофизы пикритоидов, прорывающие габброиды и плагиосиениты первой ассоциации, что позволяет утверждать о более молодом возрасте пикритоидной ассоциации. Породы габбро-плагиосиенитовой ассоциации в Кокпектинском массиве представлены в основном роговообманковыми габбро с микроофитовыми пойкилоофитовыми структурами, сложенными плагиоклазом (55-70 об.%), клинопироксеном (15-25 об.%), бурой роговой обманкой (5-15 об.%), биотитом (2-3 об.%), ильменитом (2-3 об.%) и апатитом (2-3 об.%). Подчиненное распространение имеют крупнозернистые габбро-эссекситы и плагиосиениты, петрографически идентичные описанным в Аргимбайском массиве. Пикритоидная ассоциация представлена меланократовыми оливиновыми норитами с офитовой структурой,

которые сложены оливином (45-50 об.%), плагиоклазом (до 35 об.%), ортопироксеном (до 20 об.%), авгитом (1-3 об.%) и биотитом (2-4 об.%).

Породы габбро-плагиосиенитовой ассоциации в Аргимбайском и Кокпектинском массивах характеризуются близким петрогеохимическим составом. По содержанию кремнезёма ( $\text{SiO}_2 = 48-55$  вес.%) и щелочей ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 5,4-7,2$  вес.%) габбро обоих массивов относятся к умеренно-щелочному ряду, содержания  $\text{K}_2\text{O}$  (0,9-2,1 вес. %) указывают на их принадлежность к средне- или высоко-калиевой серии изверженных пород. Содержание глинозёма умеренно-высокое ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 16-18$  вес.%), мафических компонентов и  $\text{CaO}$  не высокое ( $\text{Fe}_2\text{O}_3^* = 7-10$  вес.%,  $\text{MgO} = 3-6$  вес.%,  $\text{CaO} = 4-8$  вес.%). Характерной особенностью габбро являются повышенные концентрации  $\text{TiO}_2$  (1,3-2,1 вес.%) и  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,4-0,7 вес.%), редкоземельных элементов ( $\Sigma\text{PЗЭ} = 190-270$  г/т),  $\text{Ba}$  (780-1000 г/т),  $\text{Sr}$  (580-980 г/т),  $\text{Zr}$  (240-380 г/т),  $\text{Rb}$  (11-36 г/т), спектры распределения РЗЭ имеют выраженный отрицательный наклон ( $[\text{La}/\text{Yb}]_N = 9,2-10,5$ ). Габбро характеризуются незначительными вариациями петрогеохимического состава, что дает основания предполагать об отсутствии значительной дифференциации магмы в процессе кристаллизации и соответствии составов габбро составу родоначальной магмы. Габбро-эссекситы отличаются от умеренно-щелочных габбро прежде всего повышенным содержанием кремнезёма ( $\text{SiO}_2 = 55-58$  об.%) и щелочей ( $\text{Na}_2\text{O} = 4,5-6,5$  вес.%,  $\text{K}_2\text{O} = 2-2,6$  вес.%). Плагиосиениты содержат 67-69 вес.%  $\text{SiO}_2$ , характеризуются умеренно-низкой глинозёмистостью (14-15 вес.%), высокой щёлочностью ( $\text{Na}_2\text{O} = 4-7$  вес.%,  $\text{K}_2\text{O} = 2,5-5$  вес.%). Геологические наблюдения подтверждают, что плагиосиениты являются самостоятельной интрузивной фазой, сформированной предположительно в результате дифференциации габброидной магмы. Однако сравнение петрохимического состава сиенитов и габброидов указывает на резкое обогащение сиенитов  $\text{SiO}_2$  (до 70 вес.%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (до 7 вес.%), и  $\text{K}_2\text{O}$  (до 5 вес.%). Такие составы невозможно получить из габброидов ( $\text{SiO}_2 \sim 50$  вес.%,  $\text{Na}_2\text{O} \sim 4$  вес.%,  $\text{K}_2\text{O} \sim 1,5$  вес. %) при дифференциации в процессе кристаллизации. Попытки численного моделирования в программе COMAGMAT [Ariskin, Varmina, 2004] свидетельствуют о пределе накопления кремнезёма в расплаве до уровня 55-57 %, при этом содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  падают до 2,5-3 %, а  $\text{K}_2\text{O}$  возрастают до 6-6,5 %. Учитывая пространственную совмещённость плагиосиенитов с ареалами альбитизированных габброидов и габбро-эссекситов, можно предполагать, что при их формировании определяющую роль играли процессы метасоматической проработки остаточных расплавов, сопровождавшиеся привнесением щелочей (главным образом натрия).

Минеральный и петрогеохимический состав пород габбро-сиенитовой ассоциации указывает на их принадлежность к щёлочно-базальтовой серии, характерной для островных дуг или активных континентальных окраин (Магматические..., 1983).

Меланократовые оливиновые нориты *пикритоидной ассоциации*, проявленные в Кокпектинском массиве, характеризуются пониженными содержаниями кремнезёма (43-45 вес.%),  $\text{TiO}_2$  (0,9-1,2 вес.%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,2-0,5 вес.%) и щелочей ( $\text{Na}_2\text{O} = 1,8-3,5$  вес.%,  $\text{K}_2\text{O} = 0,7-1,1$  вес.%), повышенными содержаниями мафических компонентов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3^* = 8-12$  вес.%,  $\text{MgO} = 11-21$  вес.%). Для оливиновых норитов характерны значительные вариации в содержаниях  $\text{MgO}$  (11-21 вес.%) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8-17 вес.%), что может свидетельствовать о существенном фракционировании оливина в процессе кристаллизации магмы. Очевидно, что первичные, наиболее примитивные, расплавы пикритоидной ассоциации должны характеризоваться повышенным содержанием мафических компонентов, пониженными концентрациями глинозёма и щелочей. Этим условиям отвечают пикритовые порфириты, обнаруженные в пределах Петропавловского массива, состоящие на 40-50 об.% из вкрапленников оливина и мелкозернистой основной массы из плагиоклаза, авгита и роговой обманки (Ермолов и др., 1983). Численное моделирование кристаллизации магмы, отвечающей по составу пикритовому порфириту Петропавловского массива, проведенное с использованием

программы COMAGMAT, показывает возможность изменения состава остаточного расплава, содержащего до 47 % SiO<sub>2</sub>, до 2,5 % Na<sub>2</sub>O, до 1,5 % K<sub>2</sub>O, при этом на линии ликвидуса последовательно кристаллизуются оливин, плагиоклаз, ортопироксен и клинопироксен. Можно утверждать, что меланократовые оливиновые нориты пикритоидной ассоциации Кокпектинского массива являются результатом дифференциации родоначальной магмы пикритовых порфиритов.

Концентрации редких и редкоземельных элементов в породах пикритоидной ассоциации несколько понижены по сравнению с габбро-плагиосиенитовой ассоциацией, ( $\Sigma$  РЗЭ = 70 г/т, Ba = 240 г/т, Sr = 830 г/т, Rb = 8 г/т, Zr = 90 г/т), однако являются повышенными для ультраосновных пород. Общий характер распределения РЭ и РЗЭ в норитах пикритоидной ассоциации близок к габброидам габбро-плагиосиенитовой ассоциации ( $[\text{La}/\text{Yb}]_N = 7,2$ ), что позволяет предполагать формирование их из того же мантийного источника. Это предположение подтверждается также геологическими данными, подчеркивающими пространственную и временную сопряженность проявления габбро-плагиосиенитовой и пикритоидной ассоциаций.

Возраст формирования габбро-плагиосиенитовой и пикритоидной ассоциаций может быть определен с помощью геологических наблюдений. Породы габбро-плагиосиенитовой ассоциации прорывают осадочные отложения среднего и позднего карбона, возраст которых подтвержден палеонтологическими методами (Ермолов и др., 1983), и, в свою очередь прорваны породами пикритоидной ассоциации. Верхняя возрастная граница формирования пикритоидной ассоциации может быть определена по прорыванию их сиенитами и гранитоидами тастауской вулcano-плутонической ассоциации, возраст которых определен геологическими методами как позднекарбонный-раннепермский (Ермолов и др., 1983), и подтвержден U-Pb изотопным датированием ( $283 \pm 5$  млн лет). Таким образом, возраст формирования базитовых пород в Аргимбайском интрузивном поясе может быть оценен как средне-поздне карбонный (C<sub>2-3</sub>, ~ 320-290 млн лет).

Согласно существующим на сегодняшний день представлениям, коллизия Сибирского и Казахстанского континентов происходила во временном интервале от среднего карбона до поздней перми (325 – 250 млн лет) (Владимиров и др., 2005). Следовательно, формирование базитовых серий Аргимбайского интрузивного пояса отвечает ранним стадиям коллизионного тектогенеза.

Проявление мантийного магматизма на ранних стадиях эволюции коллизионных систем может быть объяснено с помощью модели отрыва субдуцируемой океанической литосферы (слэба) (Хаин и др., 1996 и другие), предполагающей появление под краем континента астеносферного «окна» (slab window), в которое поступает горячее вещество астеносферы, вызывая подъем геоизотерм и плавление вещества мантийного клина. Состав образованных при этом базитовых расплавов будет отражать состав мантийного источника, сохраняя, по-видимому, надсубдукционные «метки», а влияние астеносферы приведет к обогащению их некогерентными элементами (K, Rb, Ba).

Анализ петрогеохимического состава пород Аргимбайского интрузивного пояса показывает, что формирование базитовых магм происходило в антидромной последовательности – при переходе от ранних (габбро-плагиосиенитовая ассоциация) к поздним (пикритоидная ассоциация) базитам содержания мафических компонентов закономерно увеличиваются, а уровень кремнекислотности и щелочности соответственно уменьшается. Сходство геохимических характеристик габброидных и пикритоидных магм позволяет предположить, что их формирование происходило из одного и того же мантийного источника. Магмообразование происходило с постепенным вовлечением в расплав более тугоплавких компонентов, то есть, с увеличением степени плавления мантии, что может быть объяснено последовательным заглублением фронта магмообразования в верхней мантии, вызванным существенным температурным градиентом, который возник вследствие появления астеносферного выступа.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (интеграционный проект ОНЗ-10.7.2).

### *Литература*

- Владимиров А.Г., Крук Н.Н., Полянский О.П. и др.* Корреляция герцинских деформаций, осадконакопления и магматизма алтайской коллизионной системы как отражение плей- и плюмтектоники // Проблемы тектоники Центральной Азии. - М.: ГЕОС, 2005. - С. 277-308.
- Ермолов П.В., Владимирова А.Г., Изох А.Э. и др.* Орогенный магматизм офиолитовых поясов (на примере Восточного Казахстана) – Новосибирск: Наука, 1983, 207 с.
- Богатиков О.А., Шарков Е.В., Борсук А.М. и др.* Магматические горные породы. Т. 3. Основные породы. // М.: Наука. – 1985. – 488 с.
- Хаин В.Е., Тычков С.А., Владимирова А.Г.* Коллизионный орогенез: модель отрыва субдуцированной пластины океанической литосферы при континентальной коллизии // Геология и геофизика. – 1996. – Т. 37. – № 1. – С. 5–16.
- Ariskin A.A., Barmina G.S.* COMAGMAT: Development of a Magma Crystallization Model and Its Petrological Applications // *Geochemistry International*. – 2004. – vol. 42. – suppl. 1. – P. S1–S157.

## ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАНИТОИДАХ АНГАРО-ВИТИМСКОГО БАТОЛИТА

**Носков Д.А.**

*Научный руководитель: д.г.-м.н. Гребенщикова В.И.  
Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

К Ангаро-Витимскому батолиту относят ряд «спаянных» гранитоидных батолитов Восточного Прибайкалья (Чевыркуйский, Нестерихинский, Верхне-Жуинский, Конкудерский, Тельмамский и др.), занимающих общую площадь порядка 100-150 тыс. км<sup>2</sup>. Несмотря на длительную историю изучения, батолит до сих пор интересен исследователям (Маркина, 2004; Антипин и др., 2006; Гребенщикова и др., 2006).

Породы Ангаро-Витимского батолита на большей части территории (~ 70%) сложены разнообразными по текстуре и структуре мелко- и среднезернистыми гранитами, иногда 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 (в местах гравитационных аномалий), 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 30% площади. В небольшом объеме на площади батолита присутствуют щелочные граниты и аляскиты. Отмечается преобладание щелочных пород (сиениты, граниты) в восточной и юго-восточной частях батолита. В настоящее время можно лишь сказать, что породы выделяемых фаз и фаций могут быть как более ранними, так и более поздними по отношению друг к другу в разных частях батолита, как это следует из данных геологического картирования. Постбатолитовые дайки долеритов и небольшие тела габброидов имеют близкие составы и встречаются на всей площади батолита.

Вмещающие породы сложены преимущественно рифейскими гнейсами разного состава, сланцами и терригенно-карбонатными породами протерозоя, а в северо-восточной части – нижнепалеозойскими гранитоидами.

В результате изучения характера распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в породах Ангаро-Витимского батолита было установлено, что спектры этих элементов имеют сложный и разнообразный характер, что не свойственно процессу классической магматической дифференциации гранитоидных расплавов. Это обстоятельство может свидетельствовать о сложности образования рассматриваемого гранитоидного батолита по сравнению с небольшими гранитными массивами.

Из всей совокупности изученных гранитоидов (проанализировано около 50 проб) было выделено несколько групп пород, характеризующихся определенными закономерностями в распределении в них РЗЭ.

Первая группа пород представлена субщелочными габброидами и постбатолитовыми дайками долеритов. Несмотря на структурно-текстурные различия габбро и долеритов, а также относительно разный возраст образования, они имеют довольно близкий химический состав (Гребенщикова и др., 2006). Это касается и одинакового характера распределения в них РЗЭ (рис. 1 а). Полученные данные могут свидетельствовать, что образование габброидов и даек долеритов происходило из одного глубинного и длительно функционирующего магматического очага основного состава.

Вторая группа пород представлена кварцевыми монцодиоритами и кварцевыми сиенитами. Характер распределения в них РЗЭ почти не изменяется по сравнению с предыдущей группой пород, лишь содержания тяжелых РЗЭ незначительно

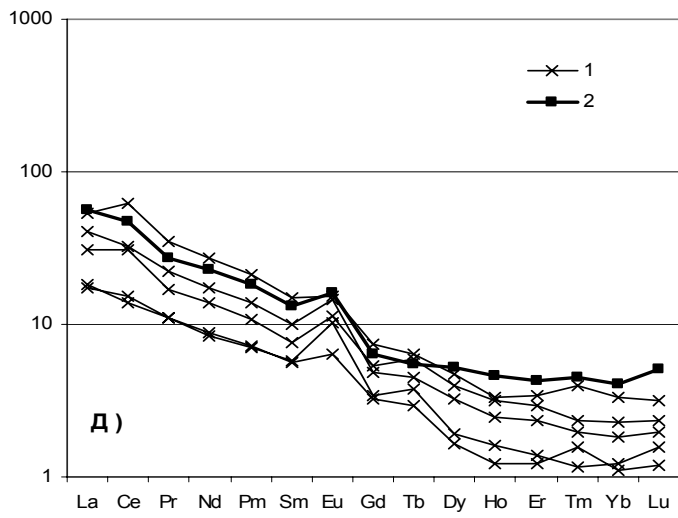
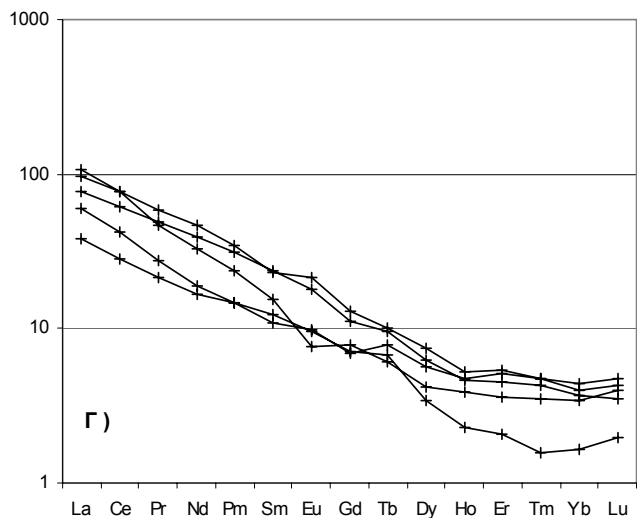
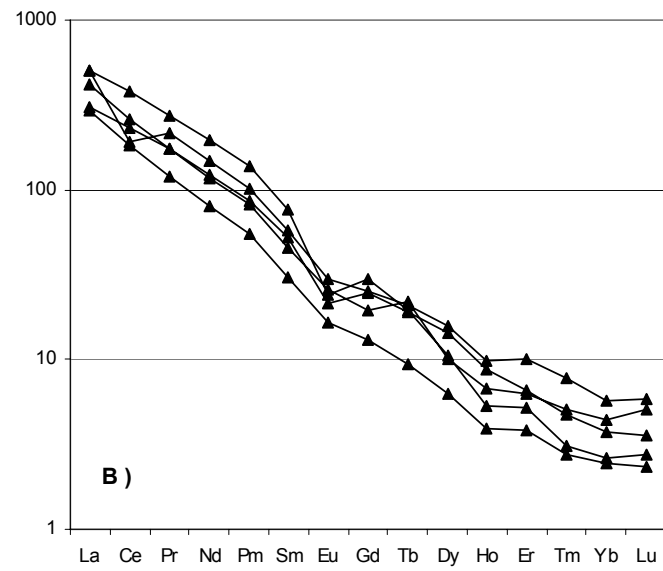
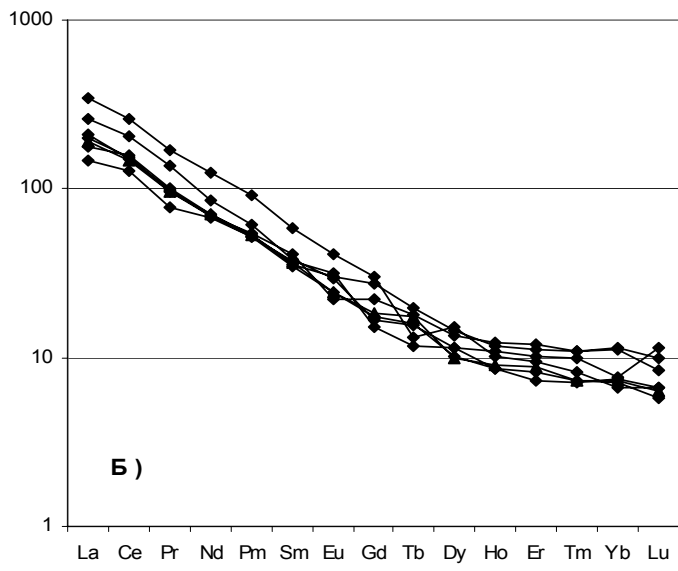
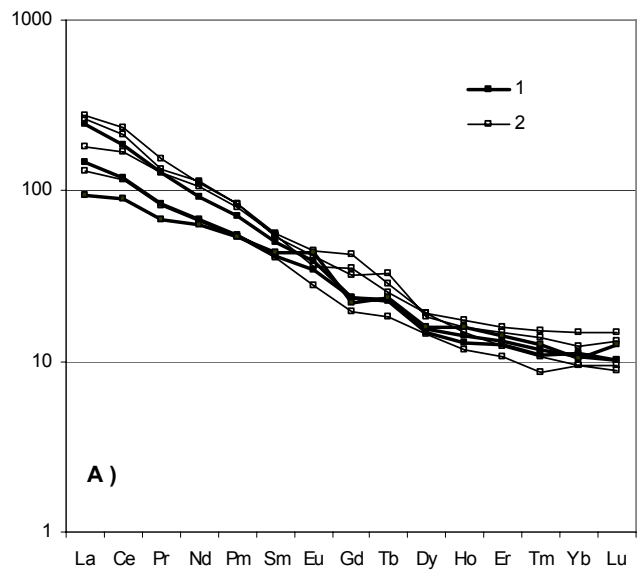


Рис. 1. Нормализованные по хондриту спектры распределения редкоземельных элементов в породах Ангаро-Витимского батолита.

А) субщелочные габбро и долериты: 1- долериты, 2 – габбро; Б) кварцевые монзониты, кварцевые сиениты; В) биотитовые граниты повышенной щелочности; Г) субщелочные порфировидные и равностерные граниты; Д) 1- средне- и мелкозернистые граниты, 2 – гранат-плагиоклаз-биотитовый сланец.



уменьшаются, а легких – увеличиваются (рис. 1 б). При этом рассматриваемые породы относятся по составу к средним и в них возрастает сумма щелочей.

Третья группа пород – это биотитовые граниты, хорошо раскристаллизованные, иногда порфиroidные, с повышенной щелочностью (сумма щелочей  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  – около 10%). В них отмечаются максимальные содержания легких РЗЭ (среднее 350 г/т). Отношение  $\text{La}/\text{Yb}$  составляет 145, происходит увеличение наклона кривой распределения (рис. 1 в).

Четвертая группа пород представлена порфиroidными и равнoзернистыми гранитами из районов гравитационных аномалий (рис. 1 г). Это типичные субщелочные граниты. В них понижаются как содержания легких, так и тяжелых РЗЭ, а кривая распределения заметно «выполаживается». Среднее содержание суммы РЗЭ составляет около 100 г/т.

Во всех рассмотренных группах пород европейский минимум отсутствовал или проявлялся незначительно (рис. 1 в).

Пятая группа пород является наиболее распространенной на площади батолита. Это мелко- и среднезернистые граниты, часто полосчатые, катаклазированные и метасоматически измененные (в основном окварцевание). В них меньше, чем в двух предыдущих группах гранитов, сумма щелочей, и они относятся к гранитам известково-щелочной серии. Содержания суммы РЗЭ понижаются до 40 г/т. При этом появляется отчетливо выраженный европейский максимум (рис. 1 д).

Отсутствие в гранитах европейского минимума и наличие в последних довольно четко проявленного максимума, возможно, свидетельствует об общей подавленности процессов магматического фракционирования плагиоклаза и амфибола и об интенсивном проявлении процессов гранитизации. Такая картина распределения РЗЭ в некоторых гранитах Ангаро-Витимского батолита (витимканский комплекс) отмечалась ранее и другими исследователями (Маркина, 2004).

Следует отметить, что все три группы гранитов имеют сходный минеральный состав (кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, биотит) и различаются лишь текстурно-структурными особенностями. Минеральные зерна часто характеризуются неправильными формами, на границах кварца и полевого шпата имеются взаимопрорастания, развиты мирмекитовые вроски. Широко распространены вкрапления мелких зерен, как обломочного характера, так и округлого – «капельный» кварц.

Интересной особенностью обладает единичный образец вмещающего гранат-плагиоклаз-биотитового сланца, имеющий основной состав и массивную (перекристаллизованную) текстуру. Распределение в нем РЗЭ очень хорошо соотносится с гранитами последней группы – близкие содержания, близкий наклон кривой распределения и наличие европейского максимума. Возможно, что именно такие породы подвергались плавлению и гранитизации с дальнейшим сохранением особенностей распределения РЗЭ в гранитах.

Таким образом, 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 «сросшихся» батолитов. Петрохимические характеристики пород этих

батолитов близки, а геохимическая специфика, в частности характер распределения РЗЭ и наличие европиевого максимума, обусловлены, главным образом, составом протолитов и механизмом дифференциации гранитоидной магмы.

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

### *Литература*

- Гребеницкова В.И. и др.*, 2006 В: Ангаро-Витимский батолит: геолого-геофизические и геохимические особенности строения и составов пород. В: Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы совещания. Вып. 4. – Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2006. – Т. 1. С. 78-81.
- Маркина Н.А.* К проблеме происхождения Ангаро-Витимского батолита (опыт сравнительного анализа витимканского и заганского комплексов) // Вестник Воронежского государственного университета. Геология. – 2004. – №1. – с. 93-103.
- Антипин В.С., Макрыгина В.А., Петрова З.И.* Сравнительная геохимия гранитоидов и вмещающих метаморфических пород в западной части Ангаро-Витимского батолита (Прибайкалье) // Геохимия. – 2006. – № 3. – С. 293-308.

# ХАНГАЙСКИЙ ГРАНИТОИДНЫЙ БАТОЛИТ (МОНГОЛИЯ): ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД И ГЛУБИННОЕ СТРОЕНИЕ

Оглоблин Р.В.

Научный руководитель: д.г.-м.н. Гребенищикова В.И.  
Институт геохимии СО РАН, Иркутск

Одно из крупных гранитоидных тел на территории Монголии представлено верхнепалеозойским Хангайским батолитом (Коваль, 1998; Коваль и др., 2006). Батолит слагается из нескольких крупных гранитоидных массивов, сложенных габброидами разной щелочности (останцы), кварцевыми монцодиоритами, гранодиоритами, монцогранитами, бититовыми и амфиболовыми гранитами с магнетитом, либо без магнетита и лейкогранитами.

Первые обработанные геохимические данные показали наличие в районе Хангайского батолита магматических пород не только различных составов, но и различных серий (рис. 1). На классификационной диаграмме  $K_2O - SiO_2$  составы пород при всем своем петрографическом разнообразии образуют практически сплошной тренд составов. Однако в содержаниях  $K_2O$  в магматических породах отмечается существенный разброс данных, что позволяет разделить породы батолита на несколько серий: известково-щелочную нормальной щелочности, калиевую известково-щелочную, субщелочную и щелочную.

На диаграмме  $(K_2O+Na_2O) - SiO_2$  породы Хангайского гранитоидного батолита образуют также еще более компактный тренд составов от габбро до лейкогранитов (рис. 2). Они отражают породы нормальной щелочности (известково-щелочной – субщелочной серий).

Разнообразие составов пород батолита и полученные геохимические данные по распределению в породах содержаний калия и рубидия (рис. 3) и их корреляции между собой свидетельствуют о длительности процесса дифференциации гранитоидного расплава и, возможно, продолжительном времени становления Хангайского батолита.

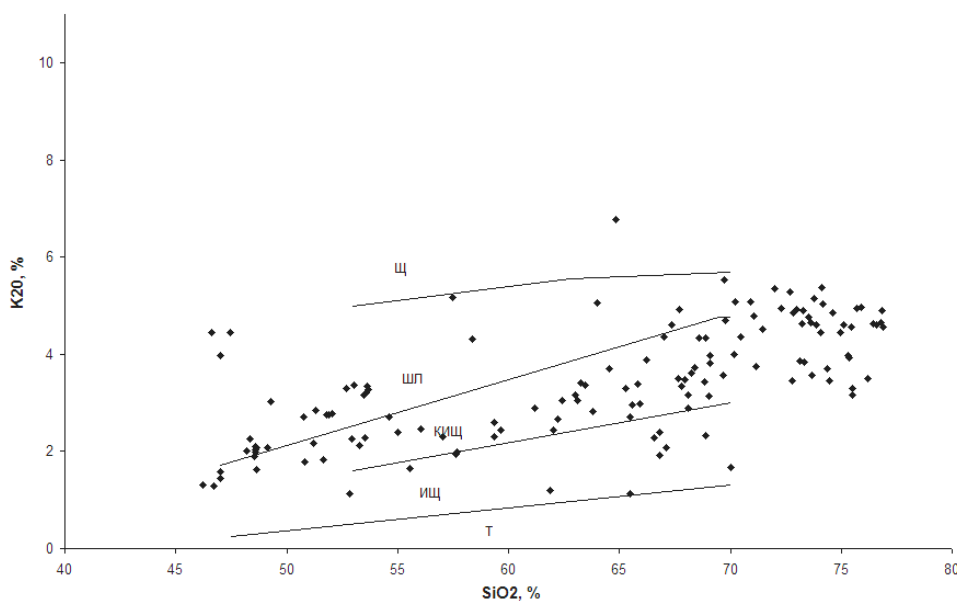


Рис. 1. Классификационная диаграмма  $K_2O - SiO_2$  для магматических пород Хангайского батолита (Монголия). Серии пород: Т – толеитовая, ИЩ – известково-щелочная, КИЩ – калиевая известково-щелочная, ШЛ – шошонит-латитовая, Щ – щелочная.

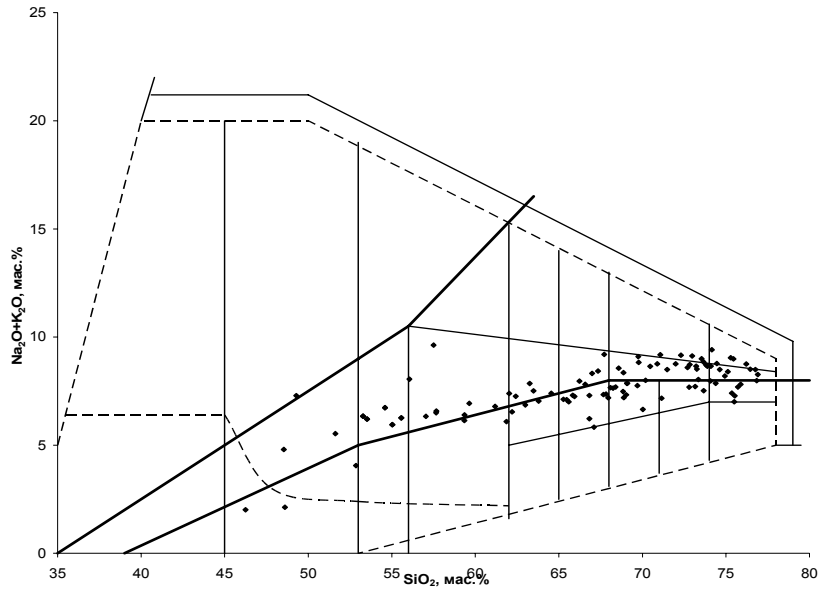


Рис. 2. Классификационная диаграмма  $K_2O+Na_2O - SiO_2$  (Петрография и петрология., 2001) для пород Хангайского батолита (Монголия).

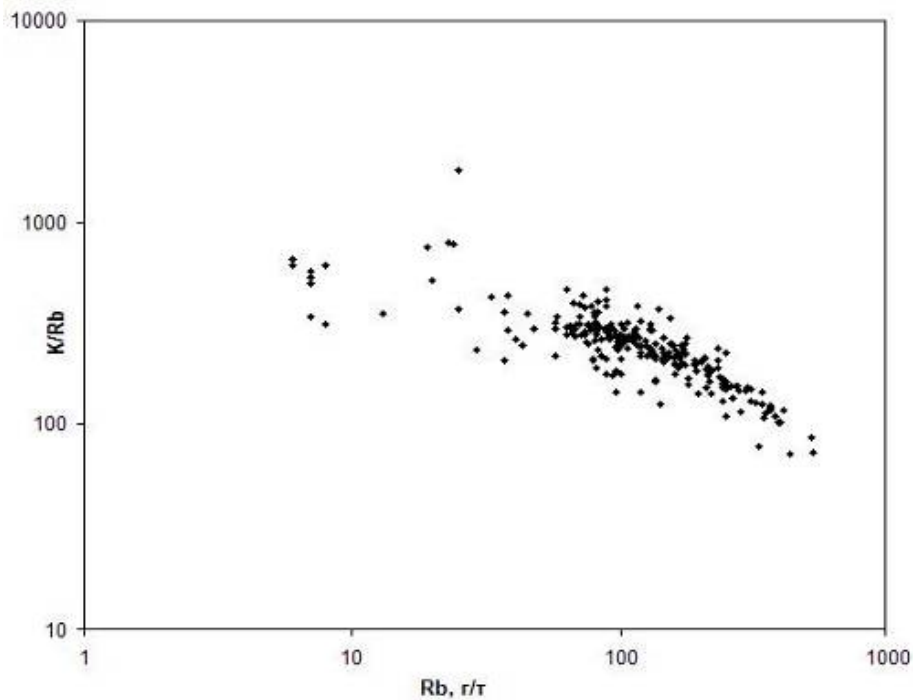


Рис. 3. Диаграмма распределения  $K/Rb - Rb$  в породах Хангайского батолита.

Для выяснения глубинного строения Хангайского батолита были проинтерпретированы гравитационные аномалии в районе профиля, на котором располагались сейсмические станции (Турутанов и др., 2006, 2006а; Мордвинова и др., 2006). Декомпенсационные аномалии отличаются от изостатических тем, что в них предполагается изостатическая уравновешенность не только топографических масс, но и крупных плотностных неоднородностей земной коры, к которым относятся, в основном, крупные массивы гранитоидов, прорывающих толщи метаморфизованных пород.

Результаты количественных расчетов подтвердили возникшее при качественном анализе гравитационного поля предположение о том, что все крупные и ряд других, более мелких гранитных массивов, расположенных в пределах полосы пониженных значений гравитационного поля, на глубине сливаются в единое интрузивное тело – батолит. В среднем толщина гранитоидного батолита в указанной полосе составляет 5–7 км, а на отдельных участках она достигает 12–15 км.

Величины скоростей в рассматриваемом диапазоне глубин определяются с небольшой погрешностью ( $\sigma = 0.2$  км/с до глубины 5 км и уменьшается до 0.1 км/с на большей глубине). Как и всем обратным задачам геофизики, инверсии приёмных функций свойственна неоднозначность. На рис. 4 приведены три скоростные модели, полученные по различным входным параметрам.

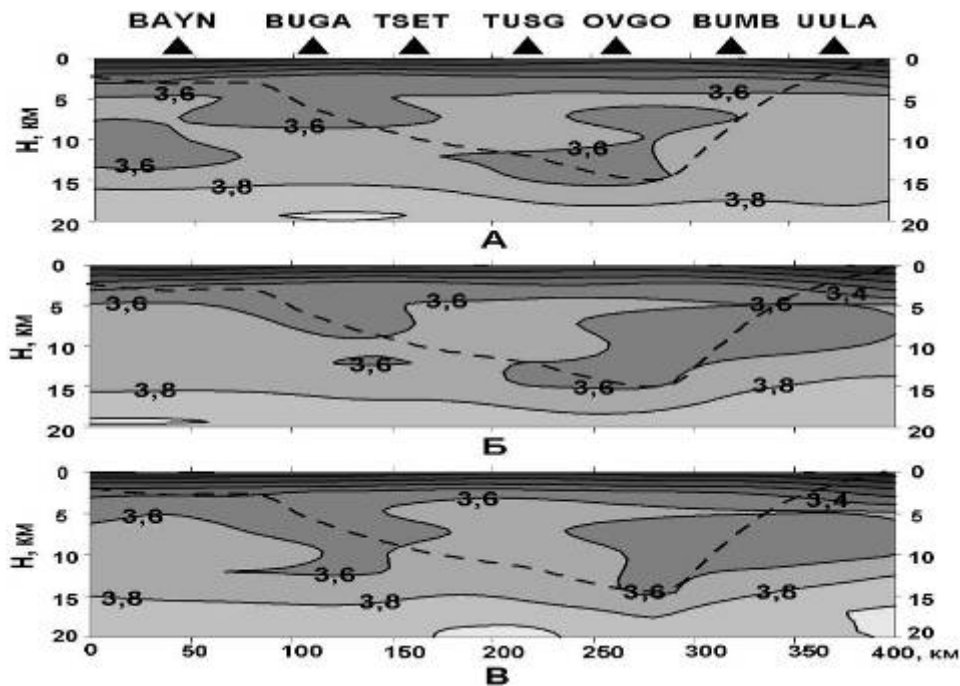


Рис. 4. Разрезы скоростей S-волн Восточного Хангая по телесеismicким данным профиля МОВАЛ\_2003 (Мордвинова и др., 2006).

А – разрез получен: а) по приемным функциям землетрясений со всех азимутов; б) в диапазоне частот 0,01–0,9 Гц; в) с интервалом минимизации от -5 до -15 с; г) по числу слоев исходной модели,  $N$ , равному 60; д) сглаживанием скоростного поля  $V_S(h)$  для профиля из 18 станций по сетке (grid) 20 x 30.

Б – а) диапазон азимутов землетрясений 80–155°; б) диапазон частот 0,01 – 0,90 Гц; в) интервал минимизации от -5 до -15 с; г)  $N = 60$ ; д) grid 20 x 30.

В – а) диапазон азимутов землетрясений 80–155°; б) диапазон частот 0,01 – 0,25 Гц; в) интервал минимизации от -5 до -22 с; г)  $N = 40$ ; д) grid 20 x 30.

Все исходные модели  $V_S(h)$  рассчитаны для максимальной глубины 65 км.

Пунктирная линия - вертикальный разрез гранитоидов Хангайского батолита вдоль сейсмического профиля по гравиметрическим данным.

На качественном уровне все геофизические модели не противоречат друг другу. Однако, несмотря на принципиальное сходство гравиметрического разреза с сейсмологическими (особенно с разрезом А), отмечается и существенное отличие сейсмологических моделей от гравиметрической. Таким отличием является более высокая скорость (и плотность) в районе станции TUSG, что противоречит выводу о слиянии различных гранитных массивов на глубине в единое интрузивное тело, сделанному только на основании гравиметрии.

Имеющиеся данные не позволяют пока сделать однозначный вывод как о строении Хангайского батолита, так и о единстве образования его пород из единой гранитоидной магмы.

Работа поддержана интеграционным проектом СО РАН № 6.17.

#### *Литература*

- Коваль П.В., Гребеницкова В.И., Гэрэл О., Турутанов Е.Х., Мордвинова В.В., Оглоблин Р.В.* В: Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы совещания. Вып. 4. – Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2006. – Т. 1. – С. 150-154.
- Турутанов Е.Х., Гребеницкова В.И., Арвисбаатар Н.* // Известия вузов Сибири. Серия наук о Земле. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2006. Вып. 9–10. С. 36-38.
- Турутанов Е.Х., Гребеницкова В.И., Арвисбаатар Н.* // Иркутск, Вестник ИрГТУ, 2006а. № 4 (28). С. 70-76.
- Мордвинова В.В., Турутанов Е.Х., Травников В.В., Артемьев А.А.* В: Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы совещания. Вып. 4. – Иркутск: Институт земной коры СО РАН. 2006. – В 2-х томах. – Т.2. – С. 54–57.
- Коваль П.В.* Региональный геохимический анализ гранитоидов / РАН, Сиб.отд-ние, РФФИ, Ин-т геохимии; Научный ред. чл.-кор. РАН М.И. Кузьмин. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1998. 492 с.
- Петрография и петрология магматических, метаморфических и метасоматических горных пород. Учебник: М.А.Афонасьева и др.: М.: Логос, 2001. 768 с.

## ГЕОХИМИЯ И ГЕНЕЗИС ГРАНИТОИДОВ ВОСТОЧНО-ОКУНЕВСКОЙ ПЛОЩАДИ ШАИМСКОГО РАЙОНА (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

Пономарев В.С.<sup>1</sup>, Ерохин Ю.В.<sup>1</sup>, Федоров Ю.Н.<sup>2</sup>, Иванов К.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup>ТФ ООО «КогалымНИПИнефть», Тюмень

В 2001-2007 гг. нами проводится комплексное изучение фундамента Шаимского нефтегазоносного района и его картирование (Иванов и др., 2003 и др.), основанное на использовании, как геофизических данных, так и данных глубокого бурения, включая наши результаты исследований керна более 300 скважин, вскрывших доюрские комплексы региона. Шаимский район является старейшим из освоенных регионов Западной Сибири, он расположен на территории Ханты-Мансийского автономного округа в пределах Советского и Кондинского административных районов близ границы со Свердловской областью. В нем выделена позднепалеозойская «гранито-сланцевая ось», известная также как Шаимско-Кузнецовский мегантиклинорий Зауральского поднятия (его центральная, осевая часть). Эта структура протягивается через весь Шаимский район (и далее в субмеридиональном направлении на сотни км), достигая в ширину 30-45 км (Иванов и др., 2003 и др.). Здесь отмечается ряд (гранитных и гранодиоритовых) плутонов, округлой и овальной формы. Их размеры по геофизическим и буровым данным варьируют от 17 до 30 км в диаметре. Результаты исследования одного такого гранитоидного плутона из Восточно-Окуневской площади Шаимского района представлено в данной работе.

Кислый плутон на Восточно-Окуневской площади достигает 15 км в диаметре и расположен в центральной части «гранито-сланцевой оси» в доюрском фундаменте района. Одна из немногих скважин (Вок 10484) была пробурена в центральной части интрузии и остановлена среди гранитоидов на глубине 1601 м. Текстура пород – гнейсовидная, структура – порфировидная и среднезернистая. В виде порфировидных выделений отмечается в основном плагиоклаз. У «основной массы» структура – пойкилитовая, монцонитоидная – более мелкие кристаллы плагиоклаза, биотита, акцессорных минералов «погружены» в бесформенную массу КПШ. Часть более мелких, чем мегакристы плагиоклаза, зерен биотита, роговой обманки, плагиоклаза (без калиевого полевого шпата) образуют диоритовые структуры в «основной массе». Минеральный состав: кварц < 10 %, плагиоклаз ~ 35 %, биотит ~ 15 %, амфибол ~15 %, КПШ ~ 20 %, акцессорные ~ 3-5 %. Биотит представлен железистым флогопитом, а амфибол – эденитом (в центре индивидов) и магнезиальной роговой обманкой (в краевых частях). Акцессорные минералы представлены титанитом, апатитом, эпидотом, цирконом, магнетитом и сульфидами. Минеральный и химический состав ( $\text{SiO}_2$  56,18 %;  $\text{Na}_2\text{O}$  3,70 %;  $\text{K}_2\text{O}$  2,94 %) позволяет отнести породы к средним плутонам субщелочного ряда, а точнее к монцодиоритам.

Монцодиорит Восточно-Окуневской площади характеризуется повышенными содержаниями титана (до 5700 г/т), ванадия (до 114 г/т), хрома (до 264 г/т), марганца (до 673 г/т), никеля (до 104 г/т), стронция (до 750 г/т), циркония (до 135 г/т) и бария (до 850 г/т). Остальные элементы характеризуются меньшими концентрациями (см. табл.). По содержанию микроэлементов монцодиорит практически не отличается от других «гранитоидов» развитых в «гранито-сланцевой оси» Шаимского нефтегазоносного района.

Таблица 1

## Содержание микроэлементов в монцодиорите Восточно-Окуневской площади

Эл-ты	г/т	Эл-ты	г/т	Эл-ты	г/т
Be	2,929	Zr	134,884	Ho	0,472
Sc	13,218	Nb	12,013	Er	1,194
Ti	5679,993	Mo	20,468	Tm	0,163
V	114,056	Cs	3,132	Yb	0,997
Cr	264,470	Ba	849,269	Lu	0,143
Mn	672,664	La	28,204	Hf	2,736
Co	21,103	Ce	58,867	Ta	0,571
Ni	103,905	Pr	6,949	W	0,457
Cu	46,353	Nd	26,189	Tl	0,676
Zn	97,556	Sm	4,560	Pb	12,833
Ga	23,885	Eu	1,304	Bi	0,104
Rb	94,352	Gd	3,561	Th	4,664
Sr	751,168	Tb	0,460	U	2,156
Y	14,015	Dy	2,373		

Примечание: анализ проводился методом ICP-MS на Element2 (ИГТ УрО РАН, аналитическая группа Ю.Л. Ронкина).

При нормировании на хондрит редкие земли в монцодиорите показывают сильное преобладание легких лантаноидов над тяжелыми и отсутствием европиевой аномалии (см. рис.). Такая же картина характерна и для «гранитоидов» других площадей «гранито-сланцевой оси» Шаимского района. При нормировании редких элементов на примитивную мантию на тренде распределения отмечаются хорошо выраженные отрицательные аномалии по титану, гафнию, ниобию, торию и слабые положительные аномалии по стронцию, цезию.

Подобные тренды РЗЭ в пределах Уральского складчатого пояса установлены как для гранитоидных массивов активной континентальной окраины (Шарташский, Шабровский, Каменский и т.д.), так и для монцодиорит-гранитных массивов (Увильдинский, Степнинский и т.д.) (по Ферштатеру, 2001; Орогенный..., 1994 и др.). Тренды последних комплексов наиболее близки к кривым распределения РЗЭ в гранитоидах «гранито-сланцевой оси» Шаимского района.

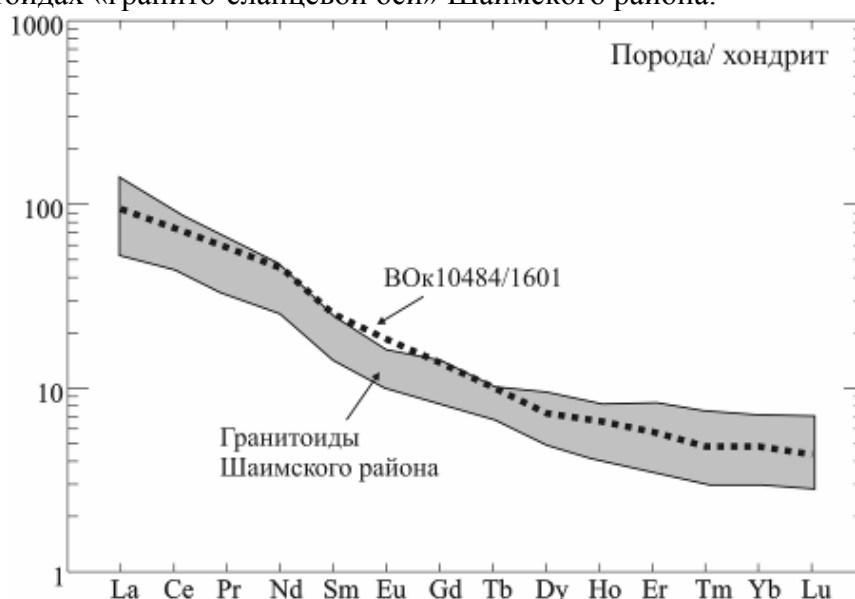


Рис. 1 Кривые распределения РЗЭ, нормированные на хондрит (значения для нормализации, по Sun, 1982), для гранитоидов Шаимского района.



В целом Шаимские гранитоидные плутоны характеризуются целым рядом сходных черт с монцодиорит-гранитными комплексами Урала. Во-первых, субщелочным составом как средних, так и кислых пород, а также кольцевым строением массивов, которое устанавливается на некоторых плутонах Шаимского района. Во-вторых, геохимическими особенностями не только по РЗЭ, но и по редким и рассеянным элементам. В третьих, «гранито-сланцевая ось» Шаимского района представляет собой цепочку массивов, что также характерно для монцодиорит-гранитных серий в пределах Уральского складчатого пояса. Кроме того, раннепермский возраст Восточно-Окуневских монцодиоритов (К-Аг  $279 \pm 7$  млн. лет; Rb-Sr  $284,7 \pm 5,4$  млн. лет, по Федоров и др., 2006) достаточно хорошо согласуются с возрастом уральских монцодиорит-гранитных комплексов. В пределах Уральского региона возрастной диапазон подобных массивов охватывает интервал 310-280 млн. лет (Орогенный..., 1994).

Таким образом, монцодиориты Восточно-Окуневской площади, впрочем, как и большая часть массивов «гранито-сланцевой оси» Шаимского нефтегазоносного района, относятся к монцодиорит-гранитным сериям. Это подтверждает ранее обоснованное предположение, согласно которому фундамент западной части Западной Сибири сложен структурно-формационными комплексами палеозоя Уральского складчатого пояса (Иванов и др., 2005 и др.).

*Исследования проводятся при поддержке РФФИ (грант 05-05-64201).*

#### *Литература*

- Иванов К.С., Кормильцев В.В., Федоров Ю.Н. и др. // В кн.: Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО. Шестая научно-практическая конференция. Ханты-Мансийск, 2003. Т. 1. С. 102-113.*
- Иванов К.С., Федоров Ю.Н., Кормильцев В.В. и др. // Геодинамика и рудные месторождения. Материалы научной конференции (I чтения С.Н. Иванова). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2005. С. 50-59.*
- Орогенный гранитоидный магматизм Урала. Миасс: УрО РАН, 1994. 247 с.*
- Федоров Ю.Н., Иванов К.С., Кормильцев В.В. и др. // В кн.: Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО. Девятая научно-практическая конференция. Ханты-Мансийск, 2006. Т. 1. С. 122-132.*
- Ферштатер Г.Б. // Литосфера. 2001. № 1. С. 62-85.*
- Sun S.S. // Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 46. 1982. P. 179-192.*

## ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД АКАТУЕВСКОГО МАССИВА (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Сасим С.А.

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

На территории Забайкалья достаточно широко распространены комплексы малых интрузий, которые были образованы в мезозойское время в течение постколлизийного этапа развития Монголо-Охотского складчатого пояса (МОП). Они сформированы в результате внутриплитных магматических процессов, охвативших территорию МОП на поздней стадии его развития. В некоторых случаях малые интрузии являются составной частью вулканоплутонических комплексов пород. В качестве объекта исследования нами был выбран Акатуевский массив, являющийся трещинной интрузией, сложенной породами шошонит-латитового ряда. Массив расположен в пределах Аргунской структурно-формационной зоны Юго-Восточного Забайкалья с северном борту Александрово-Заводской впадины, занимая в современном эрозионном срезе площадь около 45 км<sup>2</sup>. По геологическим и геофизическим данным он представляет собой лакколитообразное или гарполитообразное тело, несколько расширяющееся к западу, нижняя кромка которого находится на глубине примерно 3 км.

Рядом исследователей обосновывается трехфазное строение массива (Таусон и др., 1984). Породы первой фазы Акатуевского массива слагают разрозненные, небольшие по площади выходы в его северо-западной части и представлены мелко- и среднезернистыми оливиновыми монцонитами и монцогаббро. Они испытали сильное контактное воздействие расплавов, сформировавших вторую – главную, фазу внедрения. Породы главной фазы – мелко- и среднезернистые монцониты и кварцевые монцониты, слагают большую часть массива. Третья фаза внедрения представляет собой систему даек и жильных тел сиенит-порфиоров.

Породы первой и главной фаз имеют монцонитовую и гипидиоморфнозернистую структуры. Монцонитовая структура выражена в резком идиоморфизме плагиоклаза по отношению к калиевому полевому шпату. Для пород третьей фазы характерна сериально-порфировая структура. Большое своеобразие породам главной фазы придают крупные (1-5 см<sup>2</sup>) пойкилобласты биотита, ориентированные в различных направлениях, по которым породы легко распадаются на сложные многогранники.

С Акатуевским массивом связана промышленная полиметаллическая минерализация галенит-сфалеритового типа.

Изотопный К-Аг возраст пород первой и главной фаз массива соответствует поздней юре и лежит в пределах 166-147 МА [1]. Породы третьей интрузивной фазы характеризуются большим разбросом изотопных К-Аг дат – 147-118 МА, соответствующих поздней юре – раннему мелу (Таусон и др., 1984). Нельзя исключить, что этот большой возрастной интервал, обусловлен включением предыдущими исследователями в состав пород третьей фазы Акатуевского массива дайковых и субвулканических образований трахибазальт-риолитовой рифтогенной серии раннемелового возраста, широко развитой в пределах Александрово-Заводской впадины.

Петрохимические особенности серии пород Акатуевского массива отражены на вариационных харкеровских диаграммах (рис.1). При повышении кремнекислотности пород наблюдается рост суммы щелочей Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O за счет увеличения Na<sub>2</sub>O, при этом содержание K<sub>2</sub>O практически не меняется. Содержание

$K_2O$  для первой и второй фаз в среднем около 4%, а соотношение  $K_2O/Na_2O$  для пород первой и второй фаз варьирует от 0,72 до 0,96 при среднем значении 0,82, что является характерным для магматических расплавов шошонит-латитовой серии. Отчетливо проявляется отрицательная корреляция между  $FeO$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  с одной стороны и  $SiO_2$  - с другой, выраженная достаточно плавными сериальными трендами, характерными для серии последовательных дифференциатов. Сравнение петрохимических особенностей пород Акатуевского массива с таковыми для вулканогенных аналогов шошонит-латитовой серии Шадоронского прогиба показало следующее. Для большинства окислов отнесенных к  $SiO_2$  наблюдается совмещение полей составов интрузивных пород Акатуевского массива и вулканитов. На диаграммы нанесены также составы латитов и шошонитов нижней вулканогенной толщи, примыкающие к Акатуевскому массиву и широко развитые к югу от него. Судя по близости эволюционных трендов пород массива и вулканитов можно сделать вывод о существовании для них единого магматического источника и, следовательно, об их комагматичности (рис.1).

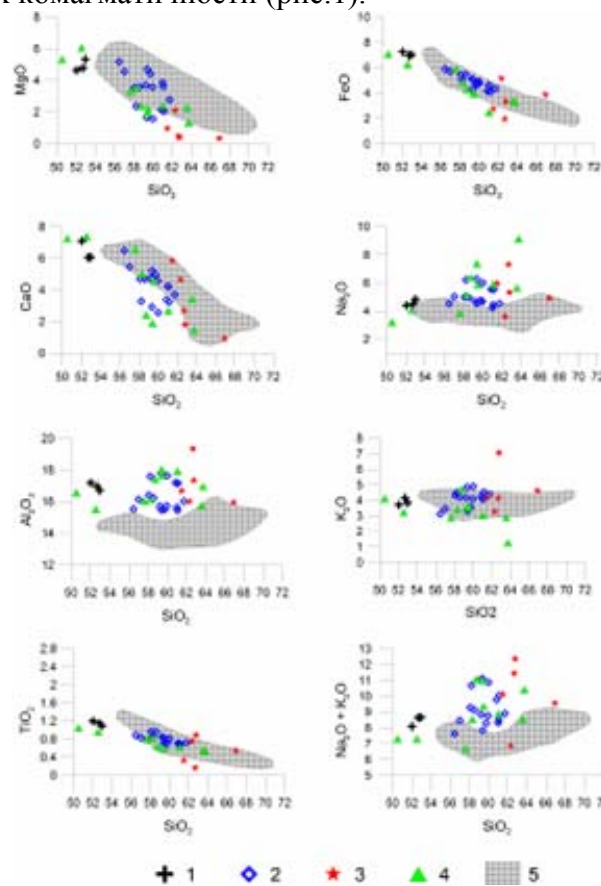


Рис.1. Вариационные петрохимические диаграммы пород Акатуевского массива. 1 – породы первой фазы внедрения, 2 – породы второй (главной) фазы внедрения, 3 – породы заключительной фазы внедрения, 4 – латиты и трахибазальты нижней вулканогенной толщи, 5 – поле распространения вулканитов шадоронской серии.

Оливиновые монцониты и монцогаббро первой фазы внедрения характеризуются наиболее высокими суммарными содержаниями REE (Рис.2), имея высокую степень фракционированности спектра их распределения ( $La/Yb(N)=41,4-26,1$ ), и отчетливо выраженную отрицательную европиевую аномалию ( $Eu/Eu^*=0,6-0,78$ ). Последнее свидетельствует о том, что расплавы, формировавшие первую фазу интрузии, уже были фракционированы относительно плагиоклаза, концентрирующего  $Eu$ . Таким образом, породы первой фазы внедрения массива

являются дифференциатами раннего более магнезиального и менее лейкократового исходного расплава.

Монцитоны и кварцевые монцитоны второй (главной) фазы интрузии характеризуются сходной степенью дифференцированности спектра REE –  $La/Yb(N)=19,5-41,4$  при сходном или более низком по сравнению с первой фазой уровнем накопления REE. Породы второй фазы в подавляющем большинстве случаев обладают отрицательной европиевой аномалией ( $Eu/Eu^*=0,59-0,86$ ), за исключением единичных случаев обогащения европием –  $Eu/Eu^*=1,71$ , свидетельствующих о локальном кумулятивном обогащении монцитонитовых расплавов вкрапленниками плагиоклаза. Более низкие в целом уровни накопления REE в породах второй (главной) фазы по сравнению с первой могут быть связаны с процессом взаимодействия большей части дифференцировавшегося расплава с вмещающими карбонатными толщами раннепалеозойского возраста, развитыми висячем контакте интрузии (Трошин, 1978).

Породы завершающей третьей фазы интрузии (дайки сиенит-порфиры) характеризуются уменьшением величин  $La/Yb(N)$  (8,7-20,3). Это связано с понижением уровня накопления легких REE и повышением такового для тяжелой части спектра, что может быть объяснено фракционированием акцессорных минералов, например, сфена.

Таким образом, вещественные характеристики серии пород Акатуевского массива являются характерными для внутриплитовых образований. Кристаллизационная дифференциация и, отчасти, коровая контаминация являлись теми процессами, которые определили разнообразие типов пород массива.

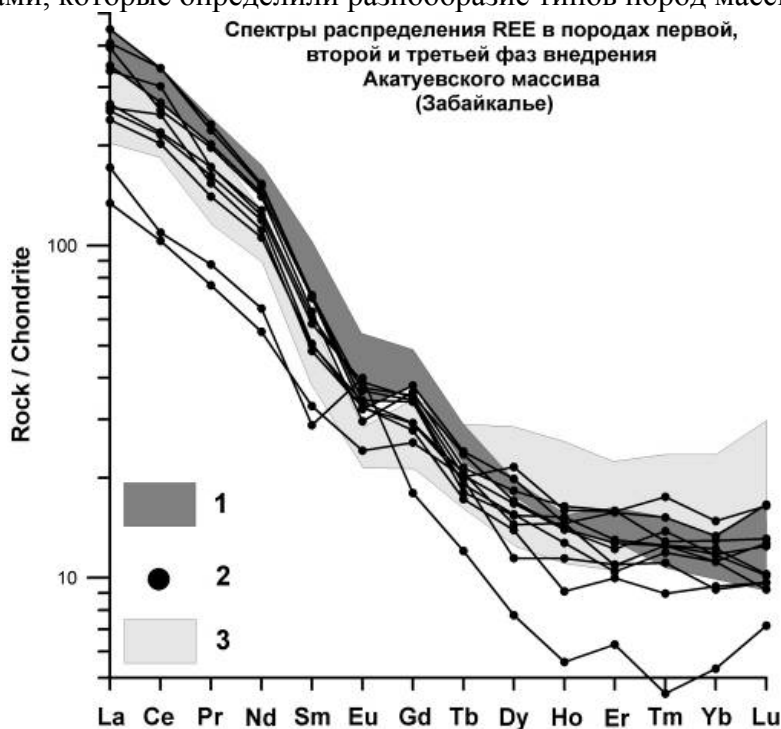


Рис. 2. Спектры распределения редких земель в породах первой, второй и третьей фаз внедрения Акатуевского массива (Восточное Забайкалье). Легенда: 1 – область составов пород первой фазы внедрения; 2 – составы пород второй фазы внедрения и 3 – область составов пород третьей фазы внедрения.

#### Литература

Таусон Л.В., Антипин В.С., Захаров М.Н., Зубков В.С. Геохимия мезозойских латитов Забайкалья. Новосибирск. Наука. 1984. 205 С.

Трошин Ю.П. Геохимия летучих компонентов в магматических породах, ореолах и рудах Восточного Забайкалья. Новосибирск. Наука. 1978. 165 С.

# МЕТАМОРФИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ И ВПОЛНЕ ПОДВИЖНОЕ ПОВЕДЕНИЕ $K_2O$ ПРИ ВЫСОКОГРАДИЕНТНОМ МЕТАМОРФИЗМЕ В ЗАПАДНОМ САНГИЛЕНЕ

Селятицкий А.Ю.

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

Со времени первых обобщений по метаморфизму среди геологов утвердилось представление о изохимичности этого процесса в отношении главных петрогенных компонентов, исключая летучие (Добрецов и др., 1970): метаморфические породы сохраняют состав исходной осадочной или изверженной породы и существенных перемещений (привноса-выноса) компонентов в пределах довольно крупных участков не происходит. Однако в современной литературе имеются работы, демонстрирующие, с одной стороны, изохимичный характер метаморфизма (напр. Каргополов, 1997; Reverdatto, 1974), а с другой – различные формы и масштабы подвижности компонентов (напр. Колобов, 1981; Ague, 1983). В настоящей работе рассматриваются особенности поведения петрогенных компонентов при высокоградиентном метаморфизме вблизи Баянкольского габбро-монцодиоритового массива (нагорье Сангилен, Ю.-В. Тува).

Формирование Баянкольского массива с сопутствующим метаморфизмом связано с синколлизонным базитовым магматизмом кембро-ордовикского этапа Центрально-Азиатского складчатого пояса (Изох и др., 2001). Высокоградиентный метаморфизм М2 (Селятицкий, 2006; Изох, 2001) проявлен в пределах проницаемой Эрзинской сдвиговой зоны (Владимиров и др., 2005) и наложен на среднезернистые, текстурно- и структурно-неоднородные метапелиты, образованные при метаморфизме М1 (Каргополов, 1997) эпидот-амфиболитовой фации повышенных давлений ( $T = 550-650$  °С,  $P = 6-8$  кбар) с предельной ассоциацией *Grt-St-Ky-Bt-Ms-Pl-Qtz* (символы минералов по (Kretz, 1983)).

*Метаморфическая зональность М2.* Максимальные P-T параметры метаморфизма М2: 870 °С, 7 кбар. Мощность метаморфической толщи в северном обрамлении монцодиоритов составляет ~ 500 м. Простираение толщи северо-восточное, литологические границы метапелитов примерно совпадают с границей метаморфических зон и простираением интрузивного контакта. В толще широко представлены две группы пород, которые отличаются одна от другой минеральным составом и текстурно-структурными признаками. Это породы внешней *Ms-Sill* зоны (мощность ~ 360 м) и внутренней *Sill-Cd* зоны (мощность ~ 140 м). Метапелиты *Ms-Sill* зоны имеют полосчатые, сланцеватые, плейчатые текстуры. Полосчатость обусловлена чередованием маломощных (первые мм) лейко- и меланократовых прослоев. Лейкократовые прослои сложены *Qtz + Ms + St + Pl*, меланократовые – *Bt + Sill + Grt*. Структуры: средне-крупнокристаллические, гранолепидобластовые и нематолепидобластовые. Метапелиты этой зоны мало чем отличаются от метаморфических пород М1; новообразованный минерал – *Sill*.

Породы *Sill-Cd* зоны гораздо интенсивнее преобразованы тепловым воздействием интрузива и деформациями. В них почти полностью отсутствуют признаки этапа М1. Широко представлены мелкозернистые метапелиты с порфиروبластовой структурой. Главный пороодообразующий минерал – *Cd*. Повсеместно развиты признаки замещения *Bt + St ± Grt* на *Cd + Ilm + Sill ± Kfs*. *Ms* израсходован в реакции с *Qtz*. Кроме мелкозернистых в *Sill-Cd* зоне встречаются грубозернистые высокоглинозёмистые и железистые бластомилониты, которые содержат многоминеральный ансамбль из 13 взаимнонеравновесных фаз, среди

которых  $Sp + Cor$  в присутствии  $Qtz$ , реликтовая  $Ms-St-Ky$  ассоциация и новообразованный  $Grt$  (Селятицкий, 2006). Характерная особенность всех пород  $Sill-Cd$  зоны – почти полное отсутствие  $Kfs$  при повсеместном эндотермическом распаде  $Bt$  и  $Ms$  – при разложении слюд не образуется альтернативной калиевой фазы. Это свидетельствует о вполне подвижном (по Д.С. Коржинскому) поведении  $K_2O$  во внутренней метаморфической зоне.

Оценка изохимичности минеральных превращений по валовому составу пород. В связи с этим, нами проведён статистический анализ петрохимии метапелитов. Сравнились две выборки. В первую вошли полосчатые метапелиты  $Ms-Sill$  зоны, во вторую – мелкозернистые породы  $Sill-Cd$  зоны. Результаты статистического анализа, представленные в таблице 1, показывают сильный разброс в содержаниях порообразующих компонентов.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<i>Ms-Sill зона</i>										
X <sub>ср</sub>	64,47	0,94	18,00	7,74	0,16	2,01	0,57	1,28	3,04	0,08
S	2,34	0,12	0,94	1,20	0,07	0,44	0,32	0,54	0,48	0,13
Max	69,53	1,16	20,02	9,56	0,34	2,86	1,29	2,32	3,66	0,54
Min	60,45	0,70	16,22	5,54	0,07	1,34	0,13	0,38	2,19	0,03
<i>Sill-Cd зона</i>										
X <sub>ср</sub>	63,15	1,08	19,29	9,17	0,19	2,35	0,82	1,31	1,49	0,05
S	3,97	0,21	2,28	1,83	0,05	0,61	0,45	0,62	0,50	0,02
Max	69,16	1,43	23,09	13,43	0,26	3,37	1,68	2,47	2,34	0,09
Min	57,45	0,82	16,39	6,34	0,11	1,44	0,14	0,47	0,76	0,03

X<sub>ср</sub> – среднее из 16 анализов (*Ms-Sill* зона), из 11 анализов (*Sill-Cd* зона); S – стандартное отклонение; Max, Min – максимальные и минимальные значения.

Например, для SiO<sub>2</sub> разница между Min и Max в пределах группы составляет ~ 10 мас. %, для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4-6,5 %, для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4-7 %. Однако, химическая «пестрота» присуща обеим выборкам (рис. 1а) – данные таблицы свидетельствуют примерно об одинаковом разбросе в значениях концентраций компонентов и о перекрытии полей их составов.

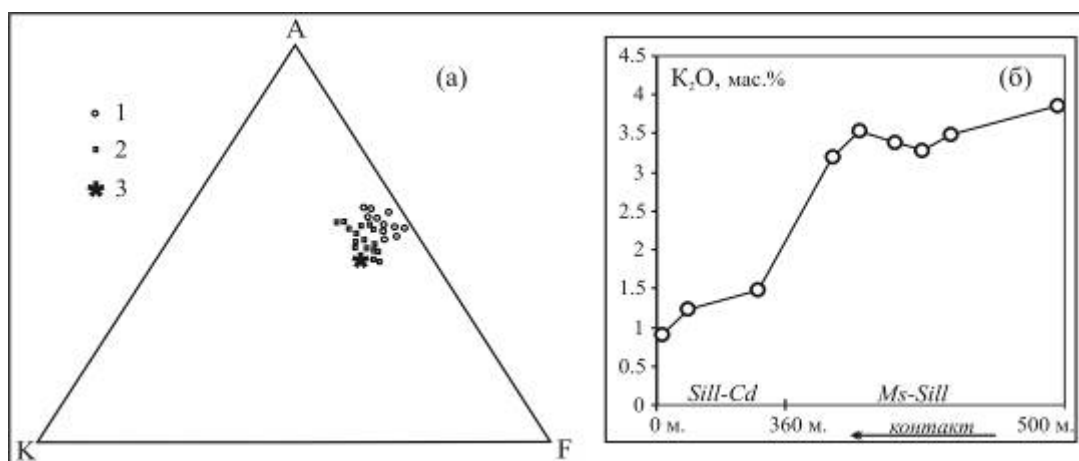


Рис 1. (а) – АКФ-диаграмма для метапелитов северного обрамления Баянкольского массива; (б) – пример зависимости концентрации  $K_2O$  в породах с расстоянием до контакта с интрузивом по одному из профилей через метаморфическую толщину. Условные обозначения в (а): 1 – мелкозернистые метапелиты  $Sill-Cd$  зоны, 2 – полосчатые метапелиты  $Ms-Sill$  зоны, 3 - средний состав метапелитов по (Ague, 1994). A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>O - Na<sub>2</sub>O; F = FeO + MgO + MnO; K = K<sub>2</sub>O (в мас. %).

С учетом величины стандартных отклонений средние содержания породообразующих компонентов в породах *Ms-Sill* и *Sill-Cd* зон совпадают. Исключением является концентрация  $K_2O$ . Разница в  $X_{cp}$  между метаморфическими зонами – 1,5 % (см. таблицу) при почти полном отсутствии области перекрытия (рис. 1а). Сравнение выборок по t-критерию Стьюдента показало, что их можно считать неразличимыми по всем компонентам, кроме  $K_2O$ . В пределах выполненных профилей через метаморфическую толщу содержание  $K_2O$  закономерно снижается по направлению к интрузивному контакту (рис. 1б), т.е. в породах внутренней зоны, подвергшихся наиболее интенсивным вещественным преобразованиям (с распадом *Vt* и *Ms* при метаморфических реакциях).

Поскольку простираение сланцеватости пород субпараллельно границе метаморфических зон и интрузивному контакту, то, на первый взгляд, статистическое различие двух петрохимических выборок в отношении калия можно было бы объяснить фациальной изменчивостью толщи. Однако эти данные дополнены очевидным фактом интенсивного разложения слюд без образования *Kfs*. Поэтому высокоградиентный метаморфизм М2 следует считать неизохимичным в отношении  $K_2O$ .

Автор благодарен сотрудникам ИГМ СО РАН, д.г.-м.н. А.Э. Изоху и к.г.-м.н. В.Г. Владимирову за помощь в полевых исследованиях.

*Исследования поддержаны РФФИ (грант 06-05-64979), а также Фондом содействия отечественной науки.*

#### *Литература*

- Добрецов Н.Л., Ревердатто В.В., Соболев В.С. и др.* Фации метаморфизма. М.: Недра, 1970. 432 с.  
*Каргополов С.А.* / Автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук. Новосибирск: ОИГМ СО РАН, 1997. 16 с.  
*Reverdatto V.V., Sharapov V.N., Lavrent'ev Y.G., Pokachalova O.S.* // *Contrib. Miner. Petrol.* 1974. V. 48. P. 287-299.  
*Колобов В.Ю.* // *Геология и геофизика.* 1981. № 10. С. 40-48.  
*Ague J.J.* // *Amer. Jour. Sci.* V. 294. 1994. P. 989-1057.  
*Изох А.Э., Каргополов С.А., Шелепаев Р.А. и др.* / Актуальные вопросы геологии и минерагении юга Сибири: Материалы науч.-практ. конференции. Н-сибирск: ИГиЛ СО РАН, 2001. С. 68-72.  
*Селятицкий А.Ю.* / Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы совещания. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2006. С. 121-126.  
*Владимиров В.Г., Владимиров А.Г., Гибшер А.С. и др.* // *ДАН.* 2005. Т. 405. № 1. С. 82-88.  
*Kretz R.* // *Amer. Miner.* 1983. V. 68. P. 277-279.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХАЛЬКОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОСАДКАХ ОЗЕРА ДОРОНИНСКОГО

Серебренникова Н. В.

*Забайкальский государственный педагогический университет, Чита*

Озеро Доронинское известно как месторождение самоосадочной соды Восточного Забайкалья. Рапа его содержит 80% карбоната, бикарбоната натрия и около 20% хлорида натрия. Имеет среднюю степень минерализации 20–30 г/л. Расположено озеро на левом берегу реки Ингода, в центральной части Ингодинской депрессии, сложенной нижнемеловыми континентально-озерными отложениями кутинской свиты. Площадь водной поверхности 5 км<sup>2</sup>, максимальная глубина 7 м. Характерна стратификация озерной воды по плотности и температуре. Величина рН колеблется в пределах 9 – 11. Озеро бессточное, в него впадает ручей Калитиха. Воды ручья гидрокарбонатно-натриевые, рН около 7. Питается озеро, главным образом, за счет напорных вод нижнемелового и грунтовых вод четвертичного водоносных комплексов. Химический состав гидрокарбонатный магниево-кальциевый и кальциево-натриевый. Минерализация до 0,2 г/л для нижнемеловых и 0,1-0,5-1,0 г/л для четвертичных. Величина рН изменяется в пределах 6,2 – 7,1. Разгружаются воды в озеро субаквально вдоль береговой линии и по зонам таликов на дне озера (Скляревский, 1970). Донные иловые отложения озера являются новейшими четвертичными образованиями. Средняя мощность илов достигает 4-5 м. Ил тонкодисперсный, величина Eh составляет около -0,400 В, относится к классу сульфидных грязей. Внешне представляет собой однородную, гелеобразную массу блестящего черного цвета со слабым запахом сероводорода. Присутствие сероводорода в иловых отложениях связано с деятельностью сульфатредуцирующих бактерий.

Гидрохимический тип озера, восстановительная сероводородная обстановка в илах, высокая дисперсность глинистых осадков определяют формирование геохимической барьерной зоны, развитой по периметру озерной котловины. Это приводит к резкому изменению форм и интенсивности миграции определенных групп химических элементов, и как следствие их концентрированию (Перельман и др., 1999). Совокупное действие барьеров наиболее эффективно в отношении группы халькофильных элементов – S, Zn, Cu и Pb. Особенности их распределения в донных отложениях рассмотрены в рамках комплексного литолого-геохимического исследования осадков Доронинского содового озера.

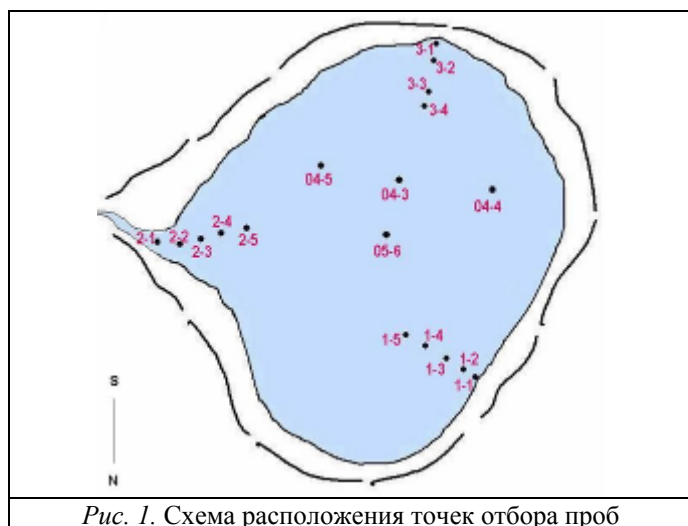


Рис. 1. Схема расположения точек отбора проб

Работа написана по результатам аналитических исследований 18 колонок керн донных отложений мощностью до 0,9 м. Большая их часть входит в состав трех профильных линий, направленных перпендикулярно береговой линии до границы грязи (рис. 1). Для характеристики иловых отложений взяты четыре колонки в центре озерной котловины.



Пробы отобраны металлопластиковой трубкой длиной 125 см, в сотрудничестве с П. В. Матафоновым (Лаборатория водных экосистем ИПРЭК СО РАН). Полученные керны разделены на горизонты: верхний, обводненный – 3-4 см, далее по 5 см, последний по остатку. Гранулометрический анализ выполнен в лаборатории Минералогии и геохимии ландшафта ЗабГГПУ по стандартной методике сухим просеиванием. Анализ вещества осадков выполнен в ИЗК СО РАН г. Иркутск. Содержания элементов определялись рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре PIONEER, аналитик Е. В. Худоногова. Автор выражает благодарность за оказанное содействие.

В результате исследований установлено, что отложения до глубины 4,5 м представлены мелкозернистым песком, разной степени сортированности. Глубже распространены алевриты и глины, последние доминируют в осадке с глубин более 5 м. В устье ручья преобладают глины, отмечается значительное количество биогенного материала. На расстоянии около 200 м от береговой линии при глубине воды 2,4 м отмечается увеличение доли мелко- тонкозернистого песка. Далее по профилю пески вновь замещаются глинистыми осадками, в которых часто встречаются кальцито-доломитовые агрегаты.

Фоновые значения элементов определялись как средние содержания по колонкам керна (табл. 1). Содержания в мелкопесчаных отложениях сравнивались с массовыми кларками К. Таркьяна и К. Ведеполья для песчаников (Справочник..., 1990). Содержания в глинистых осадках сравнивались с массовыми кларками А. П. Виноградова для глин и сланцев (Справочник..., 1990).

Таблица 1

**Фоновые содержания халькофильных элементов**

№ колонки	Место отбора	S (%)			Zn (г/г)			Cu (г/г)			Pb (г/г)		
		$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}/K$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}/K$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}/K$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}/K$
1-1	Урез воды, h - 0 м	0,04	0,03	1,7	14	2	0,9	3	0	0,3	25	0	3,6
1-2	50 м от УВ, h - 1,5 м	0,04	0,03	1,7	23	6	1,5	3	0	0,3	23	3	3,3
1-3	250 м от УВ, h - 2,5 м	0,04	0,02	1,7	30	15	2,0	3	0	0,3	24	1	3,4
1-4	350 м от УВ, h - 3,5 м	0,16	0,06	6,7	28	12	1,9	3	2	0,3	26	1	3,7
1-5*	500 м от УВ, h - 4,8 м	0,60	0,20	2,0	70	13	0,9	9	4	0,2	27	2	1,4
2-1	30 м от УВ, h - 0,07 м	0,42	0,17	1,4	58	4	0,7	8	1	0,1	25	2	1,2
2-2	Урез воды, h - 0,5 м	0,32	0,08	1,1	52	13	0,7	6	3	0,1	23	2	1,1
2-3	200 м от УВ, h - 2,4 м	0,13	0,08	0,4	51	15	0,6	7	5	0,1	19	3	1,3
2-4	380 м от УВ, h - 3,3 м	0,19	0,10	0,6	52	25	0,6	5	5	0,1	25	4	1,2
2-5*	500 м от УВ, h - 4,5 м	0,50	0,09	1,7	49	10	0,6	9	2	0,2	10	2	0,5
3-1	Урез воды, h - 0 м	0,02	0,01	0,98	69	5	4,59	7	1	0,74	34	4	4,80
3-2	50 м от УВ, h - 2, 0 м	0,08	0,01	3,2	27	5	1,8	3	0	0,3	30	7	4,3
3-3*	300 м от УВ, h - 3,5 м	0,52	0,17	1,7	71	18	0,9	9	2	0,2	22	3	1,1
3-4*	400 м от УВ, h - 4,5 м	0,46	0,19	1,5	71	12	0,9	8	4	0,1	17	4	0,8
04-4*	600 м от УВ, h - 4,8 м	0,53	0,19	1,8	67	11	0,8	8	3	0,1	24	1	1,2
04-3*	Центр, h - 7,0 м	1,36	0,23	4,5	72	9	0,9	12	2	0,2	23	3	1,1
04-5*	700 м от УВ, h - 6,0 м	1,14	0,25	3,8	89	11	1,1	17	4	0,3	25	3	1,3
04-3 <sup>л*</sup>	Центр, h - 7,0 м	1,17	0,32	3,9	104	10	1,3	27	6	0,5	29	2	1,4

\* отмечены сероводородные обстановки в осадках.

Максимальные количества серы прослеживаются, в общем, для глубоководных фаций, с преобладанием осадков пелитовой размерности. Значительные содержания отмечаются в отложениях устья ручья Калитиха, характеризующихся высокой плотностью микроорганизмов. В бактериальном слое,

снятом с верхней части керна на станции 2-2, концентрации серы составили 1,57 %. Существенные колебания величины ее стандартного отклонения отражают неоднородность литологического состава осадков и содержания биогенной составляющей. Для центральных участков озера, сложенных большей частью глинами разброс значений  $\sigma$  снижается. Наблюдаемое практически повсеместное превышение концентраций относительно кларковых также связано преимущественно с деятельностью микроорганизмов заселяющих всю акваторию озера.

Распределение цинка также коррелирует с содержанием глинистой фракции в осадке. В целом его концентрации существенно возрастают с глубиной и удаленностью от берега. Некоторое снижение количества цинка отмечается в осадке станции 2-5, связанное с его высокой карбонатностью. Превышение кларковых значений, отмеченное для осадка станции 3-1, связано с прослойкой в нем глинистого материала грязевых вулканчиков. Вариации содержания цинка, выраженные через  $\sigma$ , чаще всего не превышают 20%, несколько повышаясь с уменьшением сортированности осадка.

Распределение меди хорошо согласуется с правилом барьерного концентрирования, и наиболее полно прослеживается в осадках профильных линий. Минимальные ее содержания характерны для песчаных отложений. Хотя в илистых отложениях устья ручья количество меди несколько повышено, тем не менее, в любом случае на границе грязи наблюдается постоянное увеличение ее концентраций. Для этих участков возрастает также и величина стандартного отклонения. Резкие максимумы отмечаются для центральных участков озера. В то же время, значительного накопления меди в осадках не отмечается, ее значения существенно ниже кларка.

Распределение свинца в осадках озера не подчиняется выявленным выше закономерностям. Его содержания отличаются устойчивостью и слабо зависят от литологического состава и физико-химических параметров осадка. Несколько повышенные значения характерны для песчаных фаций северного участка озерной котловины, обусловленные, очевидно, с увеличением доли акцессорных минералов в этих отложениях. Малые количества свинца отмечаются для станции 2-5, с высокой карбонатностью осадка. Превышение содержаний свинца относительно его кларка объясняется геохимической специализацией района.

Таким образом, для озерных осадков характерно биогенное накопление восстановленных форм серы, приводящее к формированию сульфидного барьера в центральных участках озерной котловины. На этом барьере сорбированные глинистыми минералами медь и цинк концентрируются в форме нерастворимых сульфидов. Распределение свинца не зависит от барьерного фактора, а значительные содержания в донных отложениях вызваны высоким региональным кларком этого элемента.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 05-05-97224.*

#### *Литература*

- Перельман, А.И.* Геохимия ландшафта: учебное пособие // А.И. Перельман, Н.С. Касимов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Астрей-2000, 1999. – 768 с.
- Войткевич Г.В., Кожин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров Г.В.* Справочник по геохимии // М.: Недра, 1990. – 480 с.

## ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА РЕДКИХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СЛЮД ИЗ КАРБОНАТИТОВ АКИТСКОГО МАССИВА

Сотникова И.А.

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

В жильных необычных (Li-содержащих) карбонатитах Аkitского массива встречается редкая разновидность магнево-литиевых слюд - тайниолиты. Тайниолит встречается исключительно в щелочных породах и связанных с ними гидротермалитах. Он известен в нефелин-сиенитовых пегматитах Ловозерского массива, Магнет Коув (шт. Арканзас, США), в щелочных метасоматитах Белоруссии, в пегматитовой жиле Нарсарсук (Гренландия), в слюдяных метасоматитах Карелии (Андреев Г.В., 1981; Рипп Г.С., 1974).

Аkitский 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 массива, определенный калий-аргоновым методом, составляет 200-202 млн. лет, существенно меньше, чем возраст других массивов щелочных пород Северо-Байкальской провинции. Время образования наиболее крупных массивов (Сынныр и Бурпала) в основном колеблется в пределах 290-325 млн. лет, а возраст редкометальной минерализации в карбонатных жилах Аkitского массива равен 186 ± 5 млн. лет. Интрузив сложен в основном пироксен-амфиболовыми щелочными и кварцевыми сиенитами. В центральной части массива наблюдается подковообразное тело кварцевых сиенитов. Нефелиновые сиениты и щелочные граниты слагают дайкообразные тела мощностью до 150 м. и протяженностью до 550 м. во вмещающих древних гранитах (Андреев Г.В., 1981). Нами предложена новая схема образования пород массива (Семенов Е.И. 1974). Наиболее ранними являются нефелиновые сиениты, затем образовались щелочные сиениты, кварцевые сиениты и щелочные граниты. Завершающими являются редкометальные кальцит-анкеритовые жилы (возможно, необычные карбонатиты) и гидротермалиты. У - характер редкоземельных элементов в них подтверждает их генетическую связь со щелочными гранитами, для которых характерна У-минерализация, а наличие редкометальных кальцит-анкеритовых жил с тайниолитом говорит об участии в накоплении редких элементов и более ранних нефелиновых сиенитов.

Тайниолит обычно встречается исключительно в щелочных породах и в Аkitском массиве находится в карбонатных жилах с анкеритом, флюоритом, паризитом, баритом. Тетраэдрические позиции (4) в тайниолитах заполнены кремнием -(3) и алюминием -(1), а дополнительные анионы представлены исключительно фтором. Октаэдрические позиции в тайниолитах заполняются Mg (на 2/3) и Li (на 1/3).

Таблица

### Распределение катионов по структурным позициям в некоторых слюдах

слюда	октаэдрические	тетраэдрические
полилитинит	Li <sub>2</sub> +Al <sub>1</sub>	Si <sub>4</sub>
лепидомелан	Fe <sup>2+</sup> <sub>2</sub> +(Fe <sup>3+</sup> +Ti) <sub>1</sub>	Si <sub>3</sub> Al
тайниолит	Mg <sub>2</sub> +Li <sub>1</sub>	Si <sub>3</sub> Al

Распределение элементов в тайниолитах изучалось нами с помощью диаграмм парных и тройных корреляций. Для более полной картины составов

тайниолитов нами использовались имеющиеся в литературе составы и наши анализы тайниолитов и близких по составу к ним слюд из массивов Бурпала и Дарай-Пиоз.

Как видно из диаграмм парных и тройных корреляций элементов (рис. 1 и 2) составы тайниолитов занимают на них довольно компактную область и не образуют изоморфных серий с другими слюдами. Это свидетельствует о необычных химических условиях образования тайниолитов, когда совместно встречаются элементы разных уровней дифференциации, а именно- магний, который характерен для ранних пород комплексов и литий- типичный элемент поздних дифференциатов.

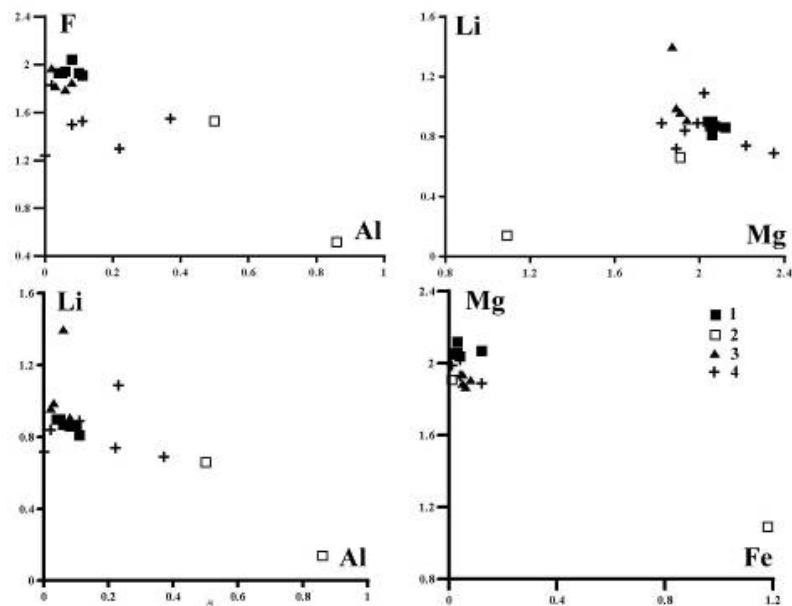


Рис. 1. Парные корреляции элементов в тайниолитах.  
Условные обозначения. Составы слюд следующих массивов: 1- Аkitского, 2- Бурпалинского, 3 -Дарай Пиоз, 4- литературные данные (Андреев Г.В.,1981; Рипп Г.С., 1974).

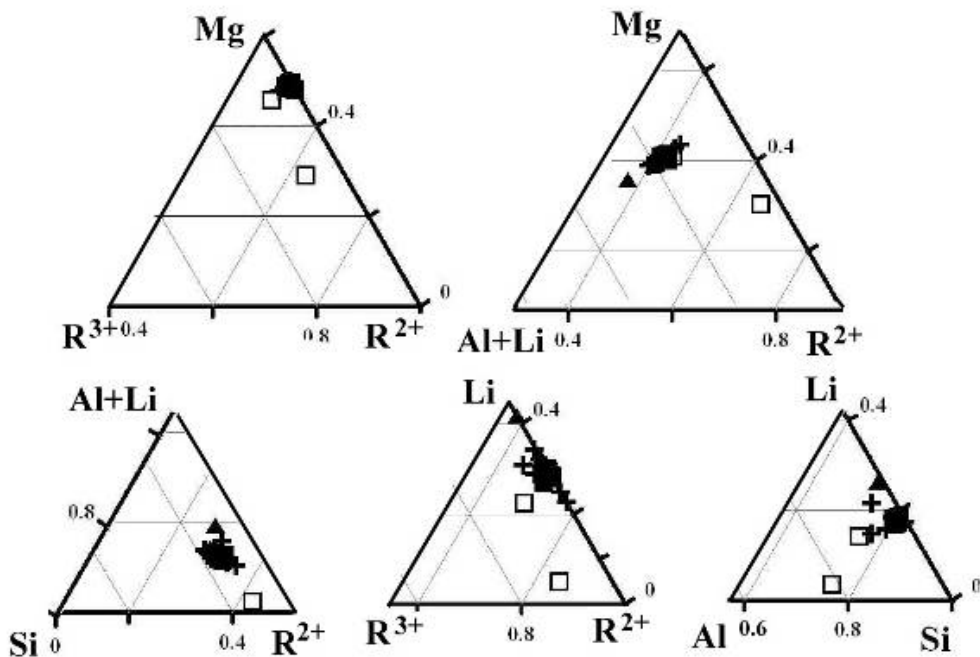


Рис.2.

Тройные корреляции элементов с тайниолитах.  
Условные обозначения. Составы слюд следующих массивов: 1- Аkitского, 2- Бурпалинского, 3 - Дарай Пиоз, 4- литературные данные (Андреев Г.В.,1981; Рипп Г.С., 1974).

К сожалению, в литературе имеются только данные по составам тайниолитов проанализированных в 60-х годах прошлого века и точность определения некоторых элементов в этих слюдах не очень достоверна, с чем связан некоторый разброс точек их составов на приводимых диаграммах. Находки слюд тайниолитового состава могут быть поисковым признаком на оруденение, связанное со щелочными комплексами.

#### *Литература*

- Андреев Г.В.* Петрология формации К- нефелиновых и щелочных сиенитов. Н.. Наука, 1981. 85с.
- Рипп Г.С., Владыкин Н.В., Дорошкевич А.Г., Сотникова И.А.* Аkitский массив щелочных пород и ассоциирующее с ним оруденение (Северное Прибайкалье)/ Глубинный магматизм, его источники и плюмы, 2006, т.2, с. 285-304
- Семенов Е.И.* Минералогия щелочных массивов и их месторождений. М.:Наука, 1974. 247с.

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ Рb ВКРАПЛЕННИКОВ КПШ РАЗНОВОЗРАСТНЫХ ГРАНИТОВ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Татарников С.А.

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

С целью определения вероятного источника вещества разновозрастных порфировых гранитов Восточного Забайкалья, методом TIMS был исследован изотопный состав выщелоченных и остаточных фракций Рb вкрапленников КПШ, позднеюрских литий-фтористых гранитов кукульбейского комплекса (Адун-Челонский массив) и рефейских палингенных известково-щелочных гранитов дырбылкейского комплекса (Заурулюнгуйский массив). Изотопный анализ Рb предварялся исследованием форм нахождения этого элемента в КПШ методом термической атомно-абсорбционной спектроскопии (ТААС) (Таусон и др., 2000).

Геодинамическое положение исследованных гранитных массивов различно. Адун-Челонский массив сформировался на посторогенной стадии развития Монголо-Охотского пояса (МОП) и его породы не претерпели влияния наложенных вторичных процессов. Заурулюнгуевский массив принадлежит к фундаменту Аргунского супертеррейна, являющегося юго-восточным ограничением МОП. Граниты этого массива несут очевидные признаки влияния наложенных процессов - милонитизации, разгнейсования, катаклаза, которые имели место, предположительно, в позднем рифее.

Исследования вкрапленников КПШ гранитов обоих массивов методом ТААС показали, что в них обнаруживается до четырёх форм нахождения Рb (физически сорбированная, хемосорбированная, собственно минеральная и структурная). Рb находящийся в трех первых формах является принесённым или освобождённым из решётки минерала в результате наложенных процессов. Структурная форма предполагает, что Рb вошёл в кристаллическую решётку в момент формирования минерала. Анализ вкрапленников КПШ гранитов Адун-Челонского массива показал, что в структурно связанной форме находится от 67 до 73% всего свинца. Для вкрапленников КПШ гранитов Заурулюнгуевского массива эта величина лежит в пределах 36-80% (Татарников, Пархоменко, 2006).

Точки изотопных составов Рb вкрапленников КПШ позднеюрских гранитов занимают промежуточное положение между кривой эволюции изотопных составов Рb N-MORB и областью эволюции изотопных составов Рb вулканитов островных дуг (рис. 1). Это может свидетельствовать о том, что мантийный источник являлся одним из основных источников Рb позднеюрских гранитов Адун-Челонского массива. Расчётное значение  $\mu$  ( $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ) по модели Стейси-Крамерса (Фор, 1989) равно 9,7 и близкое к мантийному значению  $\mu$  равному 10,05 (Zartman, Haines, 1988), также свидетельствует о том, что мантийная составляющая играла важную роль при формировании позднеюрских гранитоидов Адун-Челонского массива.

Точки изотопных составов Рb вкрапленников КПШ рифейских гранитов Заурулюнгуевского массива занимают промежуточное положение между кривой эволюции Рb N-MORB и кривой эволюции Рb верхней континентальной коры. Расчётные значения  $\mu$  показывают, что рифейские граниты могли формироваться из протолита с показателем  $\mu$  равным 10,7. Подобное значение  $\mu$  близко к значению, определённому для верхней коры ( $\mu=11,05$ ) (Zartman, Haines, 1988). Таким образом, можно заключить, что рифейские граниты Заурулюнгуевского массива могли формироваться при заметном участии материала верхней континентальной коры. Относительная сгруппированность точек изотопных составов Рb вкрапленников

калиевых полевых шпатов рифейских гранитов может свидетельствовать о том, что несмотря на целый комплекс вторичных воздействий, которые претерпели гранитоиды дырбылкейского комплекса, свинцовая изотопная система вкрапленников КПШ в целом не испытала существенных изменений.

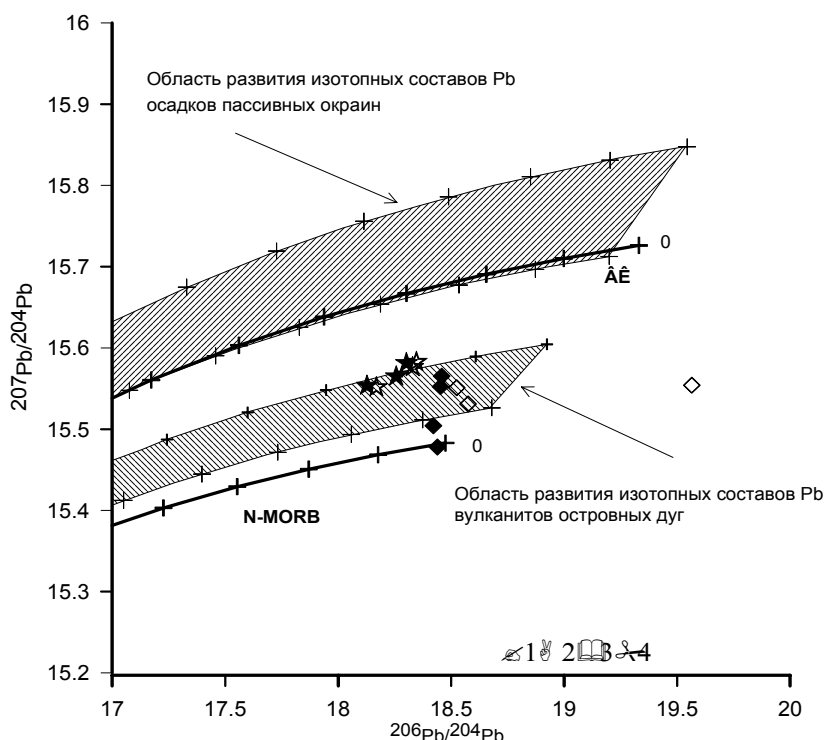


Рис. 1. Диаграмма  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для вкрапленников КПШ порфировых гранитов Зауралюнгуйского и Адун-Челонского массивов Восточного Забайкалья. Условные обозначения: Модельные кривые эволюции Pb рассчитаны по данным Willam et al., 1985, Miller et al., 1994 с интервалом 200 млн.лет, верхняя кора (ВК), мантия (М) (Zartman and Haines, 1988). 1-КППШ гранитов Зауралюнгуйского массива (выщелат); 2 – КППШ гранитов Зауралюнгуйского массива (остаток); 3-КППШ гранитов Адун-Челонского массива (остаток); 4 – КППШ гранитов Адун -Челонского массива (выщелат).

Изотопный анализ свинца вкрапленников КПШ 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.

#### Литература

- Татарников С.А., Пархоменко И.Ю. Формы нахождения Pb вкрапленниках КПШ разновозрастных гранитов Восточного Забайкалья. Сб: Сибирская конференция молодых учёных по наукам о Земле. Новосибирск 2006. с.226-227.
- Таусон В.Л., Меньшиков В.И., Пархоменко И.Ю. Диагностика форм нахождения свинца в минеральном веществе методом термической атомно-абсорбционной спектроскопии //Геология и геофизика. - 2000. -Т. 41, №8.- С. 1124-1130.
- Фоп Г. Основы изотопной геологии . Москва «Мир» 1989 с. 585.
- Cohen R.S., O'Nions R.K. The lead, neodymium and strontium isotopic structure of ocean ridge basalts //Journal of Petrology 1982. - V.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.- V.-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//Geochemical et Cosmochemica Acta. 1988. - Vol. 52. - P. 1327-1339.

## МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА МЕГАКРИСТОВ ИЗ БАЗАНИТОВЫХ ТРУБОК ВЗРЫВА СЕВЕРО-МУНСИНСКОЙ ВПАДИНЫ (ХАКАСИЯ, РОССИЯ)

Тимина Т.Ю., Мальковец В.Г.

*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск*

В щелочных базальтоидах широко распространены обломки крупных (более 1 см) мономинеральных включений – мегакристаллов. Большинство мегакристаллов представляют собой включения, родственные вмещающим базальтам, и являются продуктами фракционирования близкой по составу магмы на глубине. Для щелочных базальтов наиболее характерны мегакристаллы клинопироксена, полевого шпата, керсутита, изредка встречаются ортопироксен, флогопит, шпинель, гранат, ильменит, корунд, циркон и апатит (Irving, Frey, 1984).

В мезозойских трубках взрыва Северо-Минусинской впадины представлен широкий спектр мегакристаллов, среди которых наиболее распространенными являются клинопироксен, полевой шпат и ильменит. В трубке Тергешская также были обнаружены мегакристаллы граната, а в трубке Бараджульская – биотита.

Клинопироксен мегакристовой ассоциации по своему составу соответствует высокоглиноземистому авгиту. Химический состав мегакристаллов варьирует в широких пределах: Mg# – 0.56-0.86, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5-15.5 мас.%, Na<sub>2</sub>O – 0.5-2.5 мас.%. На вариационных диаграммах они образуют протяженный тренд, за исключением мегакристаллов авгита из трубки Беле (Рис. 1). Большая часть мегакристов из трубки Беле попадает в область тренда клинопироксенов базанитов (фенокристов и Ti-авгитов основной массы). Мегакристаллы из трубки Красноозерская являются наиболее глиноземистыми (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7-15.5 мас.%) и содержат пониженные концентрации Na<sub>2</sub>O (до 1.5 мас.%).

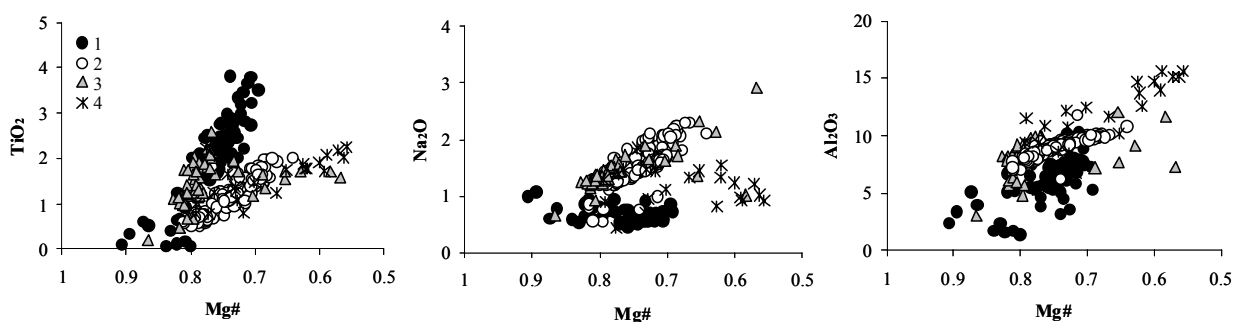


Рис.1. Вариации химического состава клинопироксенов (в мас.%). 1 – клинопироксен из базанитов (фенокристы + клинопироксен основной массы); мегакристаллы: 2 – из тр. Тергешская и Конгаровская, 3 – из тр. Беле; 4 – из тр. Красноозерская.

Давление образования клинопироксенов мегакристовой ассоциации, оцененное с помощью клинопироксенового барометра Нимиса (Nimis, 1999), соответствует 14,4-16,2 и 15,8-16,4 кбар для мегакристов авгитов тр. Конгаровская и тр. Тергешская, соответственно. Для мегакристаллов авгита из тр. Беле давление образования существенно ниже и составляет 10,1-12,2 кбар.

Спектры распределения редких элементов в мегакристаллах авгита показаны на рис.2. В авгитах отмечается пониженное содержание Ba, отрицательные аномалии по Nb, Zr и Sr. По мере увеличения железистости в пределах тренда происходит накопление LREE. В более глубоких мегакристаллах из тр. Тергешская и



Конгаровская в большей степени проявляется отрицательная Zr-аномалия и истощение HFSE.

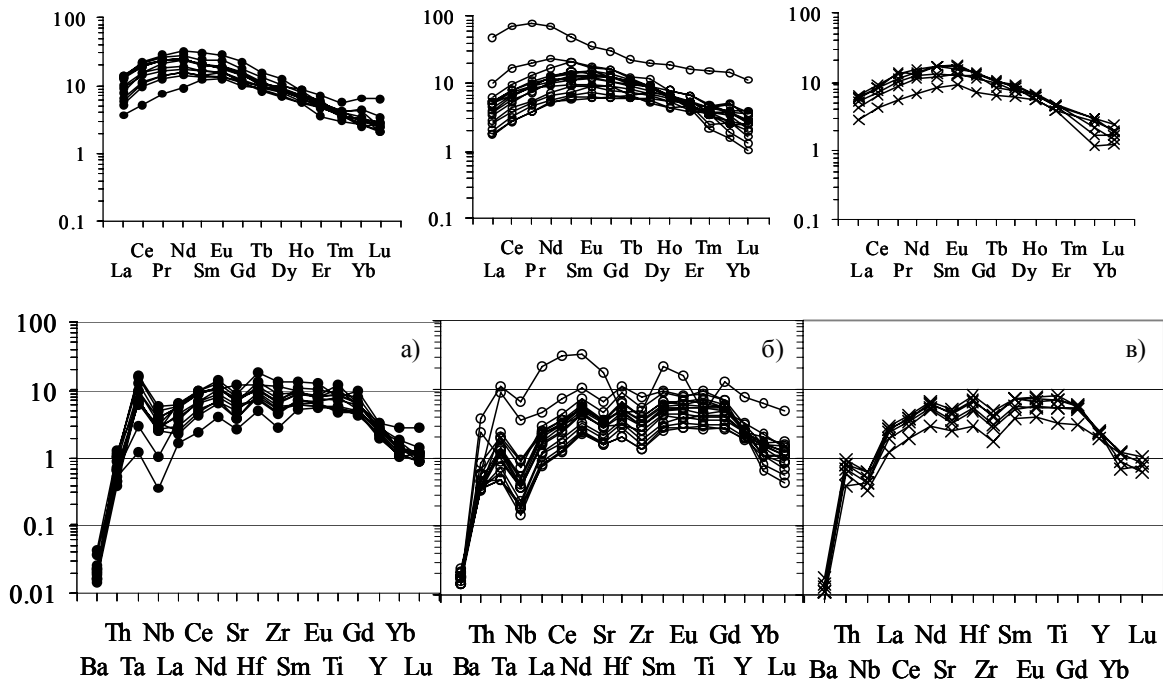


Рис.2. Диаграммы распределения редких элементов в мегакристаллах авгита. а – тр. Беле, б – тр. Конгаровская, в – тр. Тергешская. Содержания нормированы к составу примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989).

Мегакристаллы граната были обнаружены только в трубке Тергешская. По химическому составу они относятся к пироп-альмандиновому ряду ( $Mg\# = 0.65-0.77$ ) с высоким содержанием  $TiO_2$  (0.42-0.66 мас.%). Содержание  $Cr_2O_3$  не превышает 0.02 мас.%. Характер распределения редких элементов типичен для граната с обеднением LREE (Рис.3).

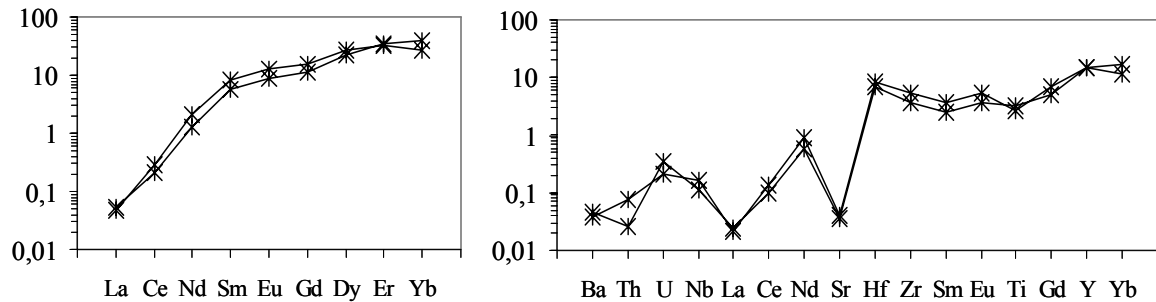


Рис.3. Диаграммы распределения редких элементов в мегакристаллах граната из тр. Тергешская. Содержания нормированы к составу примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989).

Состав мегакристаллов полевого шпата соответствует анортоклазу ( $Or_{20-35}An_{2-7}Ab_{60-74}$ ) с незначительными вариациями (в мас.%):  $SiO_2$  – 64.3-66.8,  $Al_2O_3$  – 18.7-20.3,  $FeO$  – 0.12-0.20,  $CaO$  – 0.4-1.5,  $BaO$  до 0.48,  $SrO$  до 0.8,  $Na_2O$  – 7.4-8.6,  $K_2O$  – 3.2-6.2. Содержания  $MgO$ ,  $MnO$  и  $TiO_2$  не превышают 0.01 мас.%. Следует отметить, что для полевых шпатов из трубки Тергешская характерны более высокие содержания  $K_2O$  (4-6.2 мас.%) при отсутствии  $SrO$ , в то время как полевые шпаты из трубок Красноозерская и Беле содержат 3.5 – 4.5 мас.%  $K_2O$  и до 0.8 мас.%  $SrO$ . В трубке Красноозерская найдены сростки анортоклаза с ильменитом.

Взаимоотношение этих фаз показывает, что анортоклаз является более поздней фазой.

Мегакристаллы слюды были обнаружены в трубке Бараджульская. Большая их часть имеет пластинчатую форму, а размер достигает 1,5 см. Состав мегакристов слюды соответствует биотиту ( $Mg\# = 0.43-0.45$ ) с высокими содержаниями  $TiO_2$  (6.3-7.2 мас.%),  $BaO$  (0.5-0.9 мас.%). Содержание  $F$  и  $H_2O$  – 0.4-0.7 и 0.8 мас.%, соответственно. Дефицит воды и галогенов, связанный, по-видимому, с высоким содержанием титана, также отмечаются для слюд в щелочных базальтах других регионов (Рябчиков и др., 1981). Содержания  $Rb_2O$  и  $Li_2O$  не превышают 0.03 мас.%.

На спектрах распределения редких земель в биотитах наблюдается небольшое обогащение LREE и положительная  $Eu$  аномалия (Рис.4). Вместе с тем, отмечаются высокие содержания сильно несовместимых элементов ( $Rb$ ,  $Ba$ ) и обогащение  $Sr$  и  $Ti$ . Необходимо отметить высокое содержание HFSE в мегакристаллах биотита. В трех образцах отмечаются повышенные концентрации LREE и при этом отсутствует  $Eu$ -аномалия.

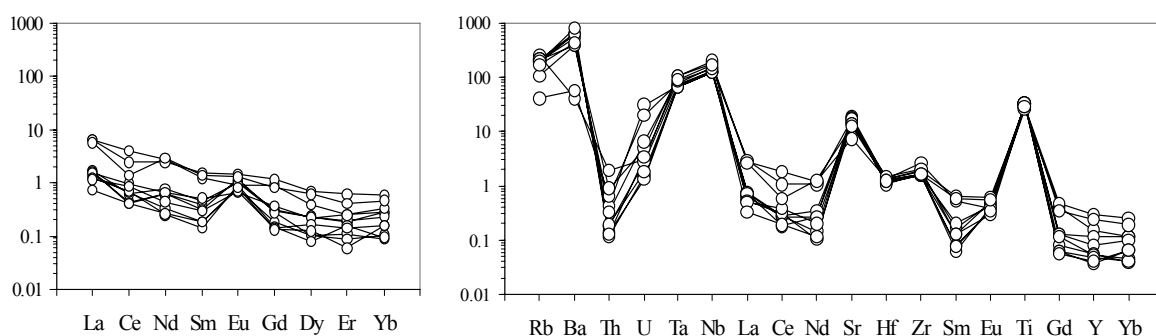


Рис.4. Диаграммы распределения редких элементов в мегакристаллах биотита из тр. Бараджульская. Содержания нормированы к составу примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989).

Образование слюд в литосферной мантии связывается либо с поздними наложенными метасоматическими процессами либо с прямой кристаллизацией из глубинных расплавов в пироксенитовой серии пород. В первом случае слюда представлена флогопитом, во втором – биотитом. В трубке Бараджульская мегакристы слюды представлены исключительно биотитом ( $Mg\# = 0.43-0.45$ ). В результате исследований биотитсодержащие пироксениты либо сростки мегакристаллов биотитов с пироксеном обнаружены не были. Несмотря на это, мы придерживаемся мнения, что биотиты являются конечным продуктом фракционной кристаллизации глубинных магм и относятся к низкомагнезиальной части мегакристового тренда.

Согласно полученным данным последовательность образования мегакристаллов вероятно была следующей: гранат → авгит → ильменит → полевои шпат → биотит.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-05-65015), СО РАН (интеграционный проект 6.15), а также Фонда содействия отечественной науке.*

#### Литература

- Irving A.J., Frey F.A. Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, v.48, p. 1201-1221.  
 Nimis P. Contrib. Mineral. Petrol., 1999, v.135, p. 62-74.  
 Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Magmatism in the oceanic basins. Geol. Soc. Spec. Publ., 1989, v. 42, p. 313-345.  
 Рябчиков И.Д., Коваленко В.И., Диков Ю.П., Владыкин Н.В. Геохимия, 1981, №6, с. 873-888.

## РТУТЬ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ОСАДКАХ ТОРЕЙСКИХ ОЗЕР

Цыганская Е.Ю.

*Забайкальский гуманитарно-педагогический университет, Чита*

Озера Барун-Торей и Зун-Торей являются самыми крупными в Восточном Забайкалье. Находятся в центре Торейской депрессии, на юге Читинской области. Представляют собой исключительный природный комплекс, причисленный к объектам мирового наследия. Имеют статус Биосферного заповедника как место гнездования и пролета перелетных птиц, представленных здесь 314 видами. Котловины озер являются реликтами крупного плейстоценового озера. При этом озеро Барун-Торей приурочено к центральной части древней котловины, а Зун-Торей к его прибрежным фациям. Соответственно, осадки Барун-Торей отличаются в целом более тонкозернистой структурой. Озера бессточны, имеют непостоянный водный режим с периодичностью около 30 лет (Обязов, 1996). В настоящее время находятся в стадии регрессии и усыхают. Суммарная акватория озер в период наполнения составляет 800-900 км<sup>2</sup> при глубинах 4-6 м. Гидрохимический тип озерных вод – гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый, рН колеблется в диапазоне 8,1-9,4. Соленость изменяется в интервале от 3 до 25 г/л, согласно колебаниям их уровня (Локоть, 1991). Для района характерен резко континентальный климат, с большими перепадами суточных и годовых температур, незначительной годовой суммой осадков (200-300 мм). Такие суровые условия ведут к значительному промерзанию грунтов, практически повсеместному развитию многолетнемерзлых пород, произрастанию скудной степной растительности.

Одним из факторов, обуславливающих современный облик озер, наряду с климатом, является геологическое строение района. Как было отмечено еще Б.Б. Полюновым (Перельман, 1999) геологический субстрат территории определяет тип экосистемы по схеме: материнская порода – почва – растительность – животный мир. В соответствии с данным утверждением нами ставится проблема изучения вещества и структуры осадочных отложений озерных котловин. Вещественный состав осадка в полной мере отражает ведущие условия и процессы биогеохимической эволюции озерной системы.

Изучение особенностей распределения ртути и сопутствующих халькофильных элементов проводилось в ходе комплексного исследования вещества осадков Торейских озер.

### **Методика изучения материала**

Гранулометрический анализ выполнен в лаборатории Минералогии и геохимии ландшафта Забайкальского гуманитарно-педагогического университета им. Н.Г. Чернышевского. По стандартной методике сухого просеивания через набор сит. Химический состав определен эмиссионным спектральным методом в лаборатории Государственного унитарного предприятия Лабораторно-исследовательского центра по изучению минерального сырья г. Чита под руководством Г. В. Яровской. Ртуть определялась атомно-абсорбционным методом, выполненным в лаборатории Прикладной экологии (ЗабНИИ) под руководством В.И. Флешлера, аналитиком А.И. Локтевой. Автор выражает благодарность за предоставленные аналитические результаты.

Полученные результаты обработаны методами математической статистики.

### **Результаты исследования:**

Основные выводы исследования сделаны по результатам изучения трех профилей. Первый профиль расположен на северном побережье, второй – на северо-восточном побережье озера Барун-Торей. Третий профиль отобран на северном побережье озера Зун-Торей. На каждом профиле (протяженностью около 50 м) было отобрано по три колонки керн мощностью до 15 см. Породы всех профилей отличаются малой сортированностью и представлены миксолитами различного гранулометрического состава. Осадки первого профиля представлены плохо сортированным мелкозернистым песком (41,1 %) с примесью крупного алеврита (19,6 %). Северо-восточное побережье озера Барун-Торей сложено плохо сортированным мелкозернистым песком (24,0 %) со значительным количеством алевритопелитового материала размерностью менее 0,05 мм (23,8 %). Северное побережье озера Зун-Торей – крупно-среднезернистым песком (44,3 %) со значительной примесью гравийного материала (21,7 %). Содержание частиц алевритопелитовой размерности по северному и северо-восточному побережью озера Барун-Торей, северному побережью озера Зун-Торей составляет соответственно 10,4 - 23,8 -6,2 %. Следовательно, содержание частиц размерностью менее 0,05 мм наибольшее для осадков северо-восточного побережья озера Барун-Торей. Кроме того, необходимо отметить незначительное изменение содержания различных классов осадка, как в колонке керна по горизонтам, так и по профилю. Например, для северного побережья озера Барун-Торей содержание мелкозернистого песка в колонке керна на урезе воды по горизонтам от верхнего до нижнего составляет 40,0 – 34,0 – 29,0 % . Это же соотношение между урезом воды и последней точкой отбора в профиле, находящейся на расстоянии около 50 м, составляет 34,0 – 33,0 – 42%.

Нами получены данные о содержании в донных осадках олов, серебра, свинца, галлия, меди, ртути, цинка. Количественные и статистические характеристики выявленных элементов были сведены в таблицу. Таблица отражает среднее содержание элементов в осадках каждого профиля. Кроме того, для установления являются ли выявленные значения аномальными или же соответствуют фоновому рассчитали  $\bar{x}/K$ -среднее отношений (содерж./кларк). Значение кларка по Н. Turekian, K. Wedehi (Локоть, 1991) взяли для песчаных пород, преобладающих по профилям.

Таблица 1

**Валовое содержание халькофильных элементов в осадках озер Барун-Торей и Зун-Торей**

Элемент	Кларк для песчаника (г/т)	Профиль первый (северное побережье озера Барун-Торей)		Профиль второй (северо-восточное побережье озера Барун-Торей)		Профиль третий (северное побережье озера Зун-Торей)	
		$\bar{x}$	$\bar{x}/K$	$\bar{x}$	$\bar{x}/K$	$\bar{x}$	$\bar{x}/K$
Zn	15	30,00	2,00	31,65	6,33	57,20	3,81
Cu	1	8,50	8,50	11,65	11,65	13,60	13,60
Pb	7	15,50	2,21	15,00	2,14	18,00	2,57
Hg	0,03	1,14	38,00	1,28	42,67	1,55	51,67
Sn	10	0,27	0,027	1,48	0,15	1,17	0,12
Ag	0,01	0,11	11,00	0,08	8,00	0,05	5,00
Ga	12	9,33	0,78	6,50	0,54	7,44	0,62

Среднее содержание элементов по профилям выше для осадков озера Зун-Торей. Для профилей, расположенных на северном и северо-восточном побережьях озера Барун-Торей повышенные содержания отмечены для осадков последних.

Концентрации большинства элементов превышают значения кларков что, возможно, говорит об общей тенденции к накоплению элементов в исследованных частях котловин озер Зун-Торей и Барун-Торей. В частности, для ртути отмечено превышение кларка в среднем в 43,7 раза. Это значение является максимальным среди группы халькофильных элементов.

К элементам, содержания которых ниже кларковых значений относятся олово и галлий. Данное обстоятельство свидетельствует о рассеивании указанных элементов.

Для ртути с глубиной и удаленностью от берега наблюдается уменьшение средних значений по первому и третьему профилям. Для второго профиля наблюдается увеличение содержания, что подтверждает актуальность для ртути сорбирующей способности глин. Содержание меди в осадках второго профиля увеличивается; в первом и третьем профилях графики изменений содержания обратнопропорциональны друг другу. Содержание цинка увеличивается с глубиной на обоих профилях озера Барун-Торей. Концентрации галлия и олова возрастают в осадках северо-восточного побережья озера Барун-Торей и северного побережья озера Зун-Торей. Серебро отличается повсеместным снижением содержания с глубиной по всем профилям, а свинец во втором горизонте керна.

Для группы этих элементов отмечены следующие положительные корреляционные зависимости (в скобках указано для первого второго и третьего профилей соответственно): Zn – Cu (0,84; 0,87; 0,71); Cu – V (0,0,73; 0,88; 0,61); Pb – Ga (0,62; 1,00; 0,86); Hg – Mn (0,61; 0,67; 0,79). Наиболее характерной является корреляционная зависимость большинства халькофильных элементов с бором: Zn 0,59; Cu 0,70; Pb 0,70; Sn 0,98.

Отрицательные корреляционные взаимосвязи для ряда халькофильных элементов и лантана отмечены в осадках северного побережья озера Барун-Торей: - 0,80; Pb -1,00; Cu -0,88. Исключением из этого наблюдения является ртуть, которая образует положительную корреляцию с лантаном для осадков упомянутого профиля 0,81.

Одной из особенностей распределения ртути выявленной в процессе анализа является ее обособленность от группы халькофильных элементов. Она проявляется значительным превышением кларка по сравнению с остальными элементами, отсутствием корреляций со своим геохимическим классом и положительной корреляции с бором. Но наряду с этим для ртути и большинства халькофильных элементов отмечена сорбирующая способность глинистого материала.

### *Литература*

- Закономерности увлажнения степной зоны Забайкалья и их проявления в режиме озер (на примере Торейских озер): автореф. дисс. ... канд. г.-м. наук // В.А. Обязов. – Чита, 1996. – 21с.
- Перельман А.И. Геохимия ландшафта: учебное пособие // А.И. Перельман, Н.С. Касимов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Астрель-2000, 1999. – 768 с.
- Локоть Л.И., Стрижова Л.А., Горлачева Е.П. и др. Содовые озера Забайкалья: Экология и продуктивность / – Новосиб.: Наука. Сиб. отделение, 1991. – 216 с.
- Войткевич Г.В., Кожин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров Г.В.. Справочник по геохимии //М. : Недра, 1990. – 480 с.

# МАНТИЙНЫЕ ИСТОЧНИКИ СОВРЕМЕННОГО ВУЛКАНИЗМА ЦЕНТРАЛЬНОЙ МОНГОЛИИ И СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО КИТАЯ ПО ДАНЫМ ПРЯМОГО И ОБРАТНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Ясныгина Т.А., Чувашова И.С.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск

При прямом моделировании частичного плавления составы расплавов рассчитываются исходя из предполагаемого состава источника, а затем сопоставляются с составами вулканических пород, следовательно, вначале требуются данные о составе предполагаемого источника магм. Для получения такой информации перед выполнением прямого моделирования использовался метод обратного моделирования (Hofmann, Feigenson, 1983), позволяющий: 1) с высокой вероятностью установить, происходят ли выплавки из одного и того же магматического источника, 2) осуществить переход к составу источника от концентраций микроэлементов в реальных вулканических породах. В работе исследовались мантийные источники современного вулканизма Тарятской впадины Центральной Монголии и районов Жингпоху и Удалианчи Северо-Восточного Китая.

**Теоретические основы метода обратного моделирования.** Для сильно несовместимого элемента  $H$  с  $D_i \approx 0$  и  $D_i \approx P_i$  путем математических преобразований уравнения [Shaw, 1970] получаются соотношения (Hofmann, Feigenson, 1983):

$$C_H/C_i = a_i C_i + b_i \quad (1)$$

где  $C_i$  – содержание элемента  $i$  в расплаве;  $C_i(0)$  – то же, в источнике;  $D_i$  – комбинированный коэффициент распределения для элемента  $i$  в источнике,  $F$  – степень частичного плавления;  $P_i$  – комбинированный коэффициент распределения для элемента  $i$  в расплаве. Если вулканические породы представляют собой выплавки из одного магматического источника, то концентрации микроэлементов в них отвечают соотношениям (1). Для перехода к комбинированным коэффициентам распределения использованы уравнения (Class, Goldstein, 1997):

$$E = \frac{C_i(L)}{C_i(H)} = \frac{D_i + F(H)(1 - P_i)}{D_i + F(L)(1 - P_i)} \quad (2)$$

где  $F(H)$  – максимальная степень частичного плавления,  $F(L)$  – минимальная,  $C_i(H)$  и  $C_i(L)$  – соответственно, содержания элемента  $i$  в этих условиях. При фракционном плавлении:

$$E = \frac{C_i(L)}{C_i(H)} = \frac{(1 - F(L))^{(1/D_i - 1)}}{(1 - F(H))^{(1/D_i - 1)}} \quad (3)$$

**Методика.** Определения микроэлементов в вулканических породах Тарятской впадины выполнены методом ИСП-МС (химик-аналитик М.Е. Маркова). Разложение осуществлялось во фторопластовых контейнерах под действием микроволнового излучения смесью  $HF$  и  $HNO_3$ . Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре VG Plasma Quad PQ 2+ Байкальского аналитического ЦКП. Используются данные по содержанию микроэлементов в вулканических породах районов Жингпоху и Удалианчи (Zhang et al., 1995; Hsu, Chen 1998; Zhang et al., 2002 и др.). В качестве несовместимого элемента  $H$  (по отношению к недифференцированной мантии (McDonough, Sun, 1995)) использован  $La$ . Степени частичного плавления – максимальная ( $F(H)$ ) и минимальная ( $F(L)$ ) – первоначально оценивались по соотношению  $(La/Yb)_N - Yb_N$ . Затем рассчитывались комбинированные коэффициенты распределения микроэлементов (на этом этапе

было принято, что  $D_i \approx P_i$ ) и подбирался модальный минеральный состав источника, так, чтобы получаемые  $D_i$  и  $P_i$ , по возможности, соответствовали результатам обратного моделирования (рис. 1).

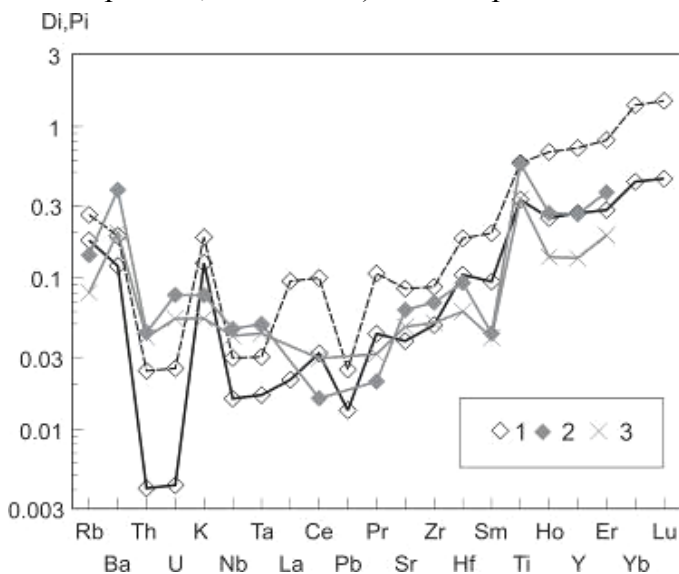


Рис. 1. Комбинированные коэффициенты распределения  $D_i$  (сплошные линии) и  $P_i$  (штриховые линии) по результатам прямого моделирования (1), по данным обратного моделирования (2) и фракционного плавления (3) на основе составов пород голоценовых вулканов Тарятской впадины.

голоценовых породах вулканов Центральной Монголии для двадцати семи химических элементов  $C_{La}/C_i$ , пропорциональны  $C_{La}$  с высоким коэффициентом корреляции (выше 0,79, для Ce – 0,62). Это является показателем генетического единства магматических расплавов как производных одного мантийного источника. Источник магм, характеризующийся значениями  $D_i$ , удовлетворяющими результатам обратного моделирования, содержит оливин (41 %), ортопироксен (20 %), клинопироксен (30 %), гранат (5 %), флогопит (3,4 %), ильменит (0,5 %) и апатит (0,1 %). С учетом модального состава источника, полученного методом обратного моделирования, выполнено прямое моделирование частичного плавления молодых вулканических пород Тарятской впадины (рис. 2А). Для оценки содержания микроэлементов в источнике использованы данные о составе апатитов из шпинелевых лерцолитов (тип А) (O'Reilly, Griffin, 2000) и флогопитов из мантийных ксенолитов вулкана Шаварын-Царам (Ionov et al., 1997). По модели равновесного плавления, фонобазаниты-фоидиты вулканов Сосновый и Лиственничный представляют собой частичные выплавки 1,5-2,0 % из метасоматизированного мантийного источника. Часть базанит-фонобазанитовых расплавов субширотной линии вулканов образовалась при более высокой степени плавления, но не превышающей 3 % (по модели фракционного плавления - 1,0-1,7 %). Расплавы линии построек Хорго образовались из того же мантийного источника, но при более высоких степенях плавления (по модели равновесного плавления - 2-5 %, за исключением двух точек, попадающих в интервал 5-10 %, по модели фракционного плавления – 1,5-4,0 %). В базальтовом трахиандезите кратера вулкана Хорго концентрации Yb повышенные, что соответствует уменьшению доли граната в мантийном субстрате с 5 % до 3 %. Расчеты показывают, что концентрации Yb возрастают и при плавлении источника с содержанием граната 5 %, если в расплав переходят преимущественно гранат и клинопироксен. Расчеты с использованием концентраций редкоземельных элементов, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Rb, Ba, K, Th, U, Sr, Y и Ст подтверждают результаты для интервала частичных выплавки 1,5-5 % (модель равновесного плавления).

В отличие от вулканических пород Тарятской впадины, в вулканических породах Северо-Восточного Китая имеется слабая корреляция между большинством микроэлементов. Наиболее существенное отличие от распределения La и других редкоземельных элементов в отдельных выборках выявляется для Rb, Ba,  $K_2O$ , U,

**Результаты.** Как в четвертичных, так и в

Ta, Sr и Nb. При прямом моделировании проявляется, тем не менее, частичное сходство состава вулканических пород Жингпоху с вулканическими породами Тарятской впадины. Точки базанитов кратеров Форест распределены преимущественно вдоль линии выплавки из мантийного субстрата с содержаниями граната 5 % при степенях плавления 2-6 %. Подобно базальтовому трахиандезиту из кратера Хорго, трахибазальты линии кратеров Форест образовались при плавлении 4-6 % мантийного источника с 3 % граната. Отличие расплавов Жингпоху выражено в появлении пород с низкими концентрациями Yb. Такие составы соответствовали выплавкам из источника с содержанием граната около 8 % при доле расплава от 2 до 5 %. Подобное изменение содержания граната от 5 до 8 % выявляется в источнике четвертичных магматических расплавов Удалианчи при низкой степени частичного плавления (от 0,5 % до 1,8 % по модели равновесного плавления). Своеобразие пород вулканов Лаохейшан и Хуошаошан проявилось в распределении точек вдоль линии с содержаниями граната около 5 % (рис. 2Б).

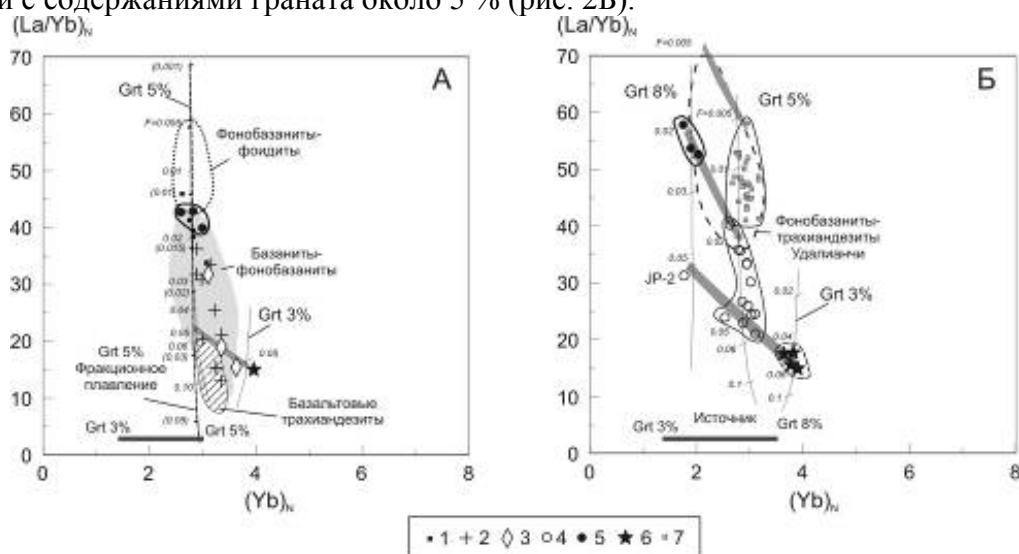


Рис. 2. Соотношения  $(La/Yb)_N - Yb_N$  в вулканических породах Центральной Монголии (А) и Северо-Восточного Китая (Б). 1-3 – породы голоценовых вулканов Тарятской впадины: 1 – базаниты-фонобазаниты субширотной линии вулканов Однобокий, Лиственничный и Сосновый; 2 – линии построек вулкана Хорго; 3 – лавовых потоков; 4 – базаниты кратеров Форест района Жингпоху; 5-6 – вулканические породы близкого состава в Тарятской впадине и в районе Жингпоху: 5 – группа фонобазанитов-фоидитов вулканов Сосновый, Лиственничный и Фрог Пул; 6 – базальтовые трахиандезиты и трахибазальты конуса Хорго и кратеров Форест; 7 – калиевые фонобазаниты-трахиандезиты вулканов Лаохейшан и Хуошаошан, район Удалианчи. Выделены фигуративные поля составов четвертичных лав. Показаны рассчитанные линии частичного плавления источников с различным содержанием граната. Составы нормированы к недифференцированной мантии [McDonough, Sun, 1995].

#### Литература

Class C., Goldstein S.L. Plume-lithosphere interactions in the ocean basins: constraints from the source mineralogy // Earth Planet. Sci. Lett. 1997. V. 150. P. 245-260.  
 Hofmann A.W., Feigenson M.D. Case studies of the origin of basalt. I. Theory and reassessment of Grenada basalts // Contrib. Mineral. Petrol. 1983. V. 84. P. 382-389.  
 Hsu C-H., Chen J-c. Geochemistry of late Cenozoic basalts from Wudalianchi and Jingpohu areas, Heilongjiang Province, northeast China // Journ. Asian Earth Sci. 1998. V. 16, N. 4. P. 385-405.  
 Ionov D.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. Volatile-bearing minerals and lithophile trace elements in the upper mantle // Chem. Geol. 1997. V. 141. P. 153-184.  
 McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. P. 223-253.  
 O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Apatite in the mantle: implications for metasomatic processes and high heat production in Phanerozoic mantle // Lithos. 2000. V. 53. P. 217-232.  
 Shaw D.M. Trace element fractionation during anatexis // Geochim. Cosmochim. Acta. 1970. 34. P. 237-243.  
 Zhang M., Suddaby P., Thompson R.N. et al. Potassic rocks in NE China: geochemical constraints on mantle source and magma genesis // J. Petrology. 1995. V. 36, N 5. P. 1275-1303.  
 Zhang Z., Feng C., Li Z. et al. Petrochemical study of the Jingpohu Holocene alkali basaltic rocks, northeastern China // Geochemical Journal. 2002. V. 36. P. 133-153.



## ГЕОХИМИЯ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ

### **НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГЕОХИМИИ ПОРОД И РУД ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ПОГРОМНОЕ» (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)**

**Будяк А.Е., Фёдоров А.М.**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

С целью получения новых данных о минералого-геохимических особенностях нетрадиционного золотого оруденения и выяснения роли углеродистых веществ в процессах рудообразования, проведены исследования пород и руд в пределах рудного поля месторождения «Погромное».

Месторождение «Погромное» входит в состав Априлковско-Пешковского рудного узла и находится на территории Шилкинского района Читинской области. Сложное геологическое строение данной территории обусловлено нахождением ее в зоне коллизии Сибирского и Монголо-Китайского континентов и отличается разнообразием осадочных, метаморфических и магматических комплексов.

Месторождение «Погромное» приурочено к одной из чешуй листрического Монголо-Охотского разлома, сложенной юрской вулканогенно-осадочной толщей. Тектонические границы чешуи являются границами рудопроявления. Северная граница – зона разлома Северного (кровля надвига); южная граница – зона разлома Южного - фронт надвига. Чешуя имеет полого-наклонное падение на север под углом 10-50°.

Рудовмещающими в пределах месторождения являются образования буторовской свиты ( $J_{2-3bt}$ ), относящейся к шадоронской серии ( $J_{2-3sd}$ ). Свита сложена песчаниками, алевролитами, углеродистыми сланцами, базальтами, андезитами, трахиандезитами, дацитами и риодацитами. Первичные породы претерпели все стадии динамометаморфизма от будинажа до флюидажа.

Геолого-геохимические исследования на данном этапе были сосредоточены на двух типах пород, несущих золотое оруденение в пределах рудного поля: метасоматиты по вулканитам среднего-кислого состава и метасоматиты по углеродсодержащим алевропелитам.

**Метасоматоз по вулканитам** проявлен в виде окварцевания, интенсивной серицитизации, карбонатизации и альбитизации пород. Тонкая прожилковая минерализация представлена окварцеванием, сульфидизацией, турмалинизацией.

На начальной стадии метасоматических преобразований, образуются *кварцевые альбитофиры*. Они развиваются по риолитам-дацитам, кластолавам и туфам риолитов-дацитов буторовской свиты. Среди них выделяются порфиновые вкрапленники плагиоклаза (от 1-2 до 7-10%), в основной массе преобладают зёрнышки альбита (от 40 до 60-65%), кварц (от 1-3 до 30-35%), серицит (3-10%), карбонат (3-30%). Акцессорные минералы - апатит, сфен, магнетит (?).

Затем в ходе преобразований кварцевых альбитофиров формируются *метасоматиты альбит-карбонат-серицит-кварцевого состава*. Метасоматоз проявляется в виде окварцевания, серицитизации и карбонатизации.

Наиболее высокие содержания золота отмечаются в метасоматитах с большим количеством прожилков кварца и сульфидной минерализацией, где создавались наиболее благоприятные условия для проникновения гидротермальных растворов.

Рудная минерализация в тектоносланцах и метасоматически измененных породах представлена неокисленными арсенопирит-пиритовыми рудами. В отдельных пробах присутствуют вольфрамит и шеелит.

Процесс рудообразования сопровождается устойчивыми тенденциями роста, главным образом двух петрогенных компонентов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MnO}$ . Схожие тенденции поведения отмечаются у  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  общ. и  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Для  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  наблюдается противоположная картина (рис. 1).

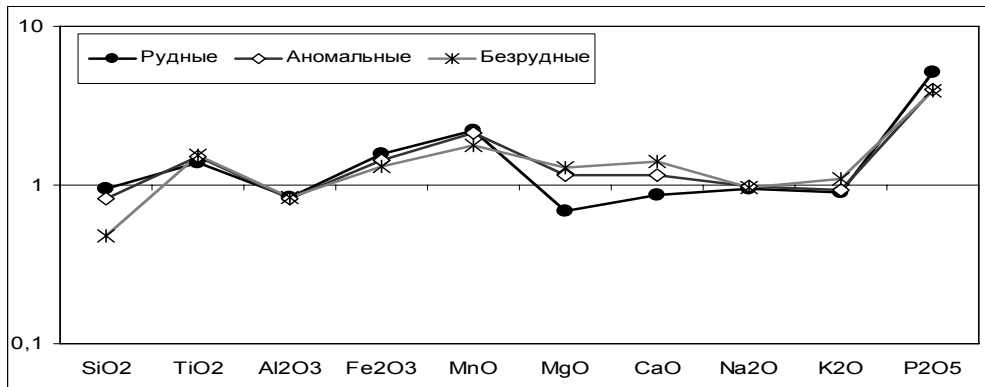


Рис.1. Распределение петрогенных компонентов в метасоматитах по вулканитам бутуровской свиты, в разной степени преобразованных метасоматическими и рудными процессами (содержание компонентов нормированы по дацитам (Беус А.А., 1981).

Устойчивое повышение значений кремнезема свидетельствует о том, что доминирующий процесс окварцевания вулканитов происходил на всех стадиях гидротермально-метасоматической деятельности.

Рост содержаний  $\text{MnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  общ. в золотоносных метасоматитах объясняется присутствием анкеритовой и сульфидной минерализации. В золотоносных метасоматитах заметно понижены концентрации элементов группы железа:  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ , что объясняется перераспределением и разубоживанием этих элементов доминирующим процессом окварцевания. Наиболее отчетливо проявлена рудная группа элементов, представленная  $\text{Au}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Ag}$ .

**Метасоматиты по углеродсодержащим алевропелитам** распространены на юго-западном фланге рудного поля, вдоль южной тектонической границы и представлены интенсивно дислоцированными алевропелитами, алевролитами и песчаниками. Насыщенность пород углеродистым веществом варьирует от 0,21 до 1,07%, составляя в среднем 0,83%. Максимальные содержания  $\text{C}_{орг}$  связаны с наименее измененными породами (рис.2). Состав сланцев: углеродистое вещество в тонкодисперсных частицах, серицит, кварц, гётит и гидрогётит.

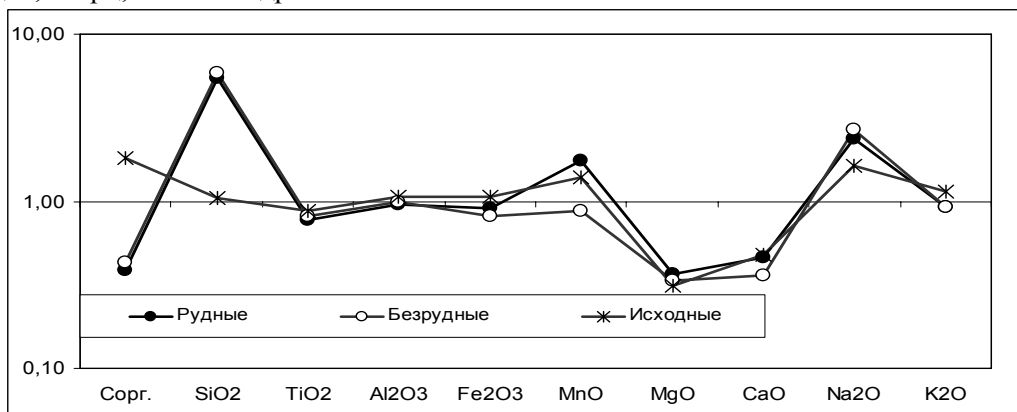


Рис.2. Распределение петрогенных компонентов в углеродсодержащих алевропелитах (сланцах) бутуровской свиты, в разной степени преобразованных метасоматическими и рудными процессами. (Содержание компонентов нормированы по стандартному образцу черных сланцев "SCHS-1" (Petrov L.L. et. al., 2004)).

Корреляционный анализ показал, что в безрудных «исходных» сланцах наиболее проявлена группа халькофильных элементов, характерно, что в этой группе доминируют элементы, относящиеся к рудной ассоциации. Это говорит о том, что даже минимально измененные метасоматозом сланцы, тем не менее, подвергнуты наложенным процессам.

Менее выразительна группа элементов ассоциирующих с  $Co_{org}$ :  $[Co_{org}, Zn]^{06}Co, Cu]^{03}$ , судя по составу элементов, в бассейн осадконакопления по разломам поступали термальные воды и влияли на формирование геохимической специализации осадков.

Ведущим рудным процессом (так же как в метасоматитах по вулканитам) является - окварцевание. Пржилки кварца по трещинам секут породу несогласно со сланцеватостью. Золотоносны в сланцах кварцевые линзы, в которых, кроме гранулированного кварца содержатся пирит, пирротин, гидроксиды железа, самородное золото. По данным опробования предшественников (Ильина, 2005) по траншее Тр-10 содержания золота изменяются от 0,1 до 27,35 г/т. Из попутных компонентов, отмечается Ag, W, As. Измененные углеродсодержащие сланцы характеризуется пиритовой и пирит-марказитовой минерализацией. Примесь других сульфидов - халькопирита, сфалерита, пирротина и арсенопирита, колеблется в пределах сотых долей процента.

В распределении редких элементов (рис.3) отмечается общая тенденция: 1) одновременно с рудной ассоциацией - Au, As, Sb, Ag в рудоносных окварцованных сланцах увеличиваются содержания - Pb и Zn; 2) уменьшаются значения Cr; 3) W - выделяется повышенным фоновым содержанием во всех породах.

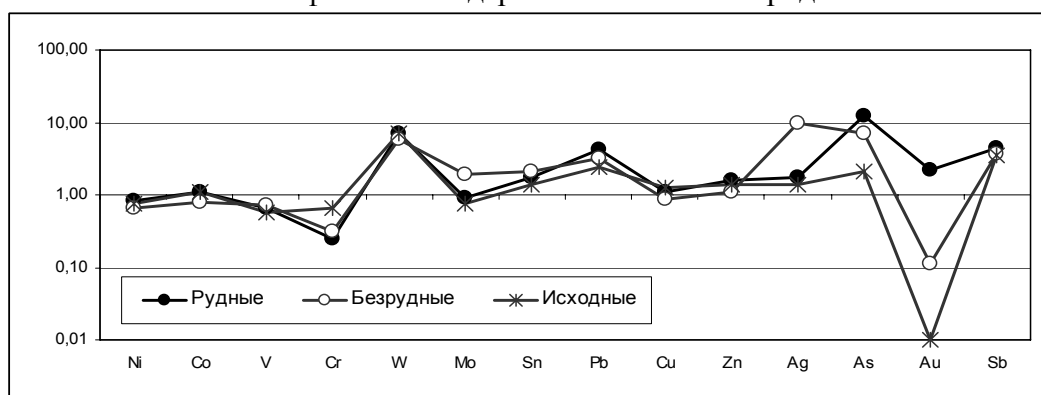


Рис.3. Распределение редких элементов в углеродсодержащих алевропелитах (сланцах) буторовской свиты, в разной степени преобразованных метасоматическими и рудными процессами. (Содержание элементов нормированы по стандартному образцу черных сланцев "SCHS-1" (Petrov L.L. et. al., 2004)).

Содержащие МПГ (Pt - 0.04-0.06 г/т, Pd – 0.003-0.01г/т) устанавливаются в интервалах с проявленной рудной минерализацией, но с невысокими содержаниями золота. Корреляция Pt с Au отсутствует. Pd обладает довольно высокой положительной связью с Au и Pt.

Таким образом, золотое оруденение месторождения «Погромное» приурочено, главным образом, к метасоматитам альбит-карбонат-серицит-кварцевого состава, развитым по вулканитам среднего – кислого составов: андезит-дацит-риолит. Максимум рудной минерализации тяготеет к микротрещинам в наиболее окварцованных разновидностях пород, это объясняется избирательностью процесса по отношению к механическим свойствам пород. Благоприятными для рудообразования оказались также интенсивно рассланцованные и окварцованные, первично осадочные углеродсодержащие алевропелиты. Роль углеродистого вещества в рудообразовании весьма ограничена. Его наличие в первично осадочных породах могло создавать дополнительные условия для рудообразования в качестве благоприятной восстановительной и сорбционноспособной вмещающей среды.

Как следует из геохимических построений, процесс рудообразования по дацитам – риолитам и по углеродсодержащим сланцам наиболее устойчиво сопровождался концентрированием  $SiO_2$  и  $MnO$ . В целом, стадийность процессов гидротермально-метасоматической деятельности и рудообразования выстраивается в последовательность: (1.окварцевание + альбитизация) → (2.окварцевание + серицитизация + карбонатизация + пиритизация + турмалинизация + рудная

минерализация (W)) → (3.окварцевание + карбонатизация (анкерит-?) + рудная минерализация арсенопирит, сульфосоли, Au, Ag, As, Sb). В геохимических ассоциациях вольфрам обладает высокими положительными корреляционными связями с мышьяком, золотом, серебром, непосредственно в золоторудных интервалах, причем как в метасоматитах по вулканитам, так и по углеродсодержащим алевропелитам. Таким образом, вольфрамовая минерализация представляет интерес, как сопутствующая золотому оруденению.

Установлено также, что характер гидротермально-метасоматических процессов и, по-видимому, состав флюидов в пределах развивавшейся рудно-магматической системы был примерно одинаков. Имеющиеся же отличия объясняются разнообразием состава исходных пород и меняющимися термодинамическими условиями на всем протяжении гидротермально-метасоматической проработки вмещающих пород.

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

### *Литература*

- Petrov L.L., Kornakov Y.N., Korotaeva I.I. et. al. Multi-Element Reference Samples of Black Shale// GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH, vol. 28 - №1, p. 89-102.*
- Беус А.А. Геохимия литосферы. М., Недра, 1981, 336 с.*
- Ильина Г.Ф., Красников В.И., Саитов Ю.Г., Попова М.И., Филиппова М.И. Геологические особенности золоторудного месторождения Погромное (Восточное Забайкалье)// Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока: рудообразующие системы месторождений комплексных и нетрадиционных типов руд. Материалы научной конференции, т.1. Иркутск, 2005, с. 62-64.*

## ОПЫТ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В РАЙОНЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НОВОГОДНЕЕ МОНТО

**Гусева Н.В.**

Научный руководитель Копылова Ю.Г.  
*Томский политехнический университет, Томск*

Проблема поисков месторождений не теряет своей актуальности на протяжении многих десятилетий и особенно возрастает в настоящее время в связи с поисками стратегически важных для страны месторождений золота и урана. Уникальные свойства воды, ее всюдность, универсальная растворяющая способность и глубинность проникновения определили эффективность применения гидрогеохимических метода в условиях закрытых и полужакрытых геологических структур для поисков глубокозалегающих месторождений. Новые возможности гидрогеохимических поисков создаются благодаря внедрению в практику геологоразведочных работ высокочувствительных методов многокомпонентного анализа вод, компьютерных программ, научных достижений в развитии теории геологической эволюции системы вода-порода и учения о формировании геохимических типов вод (Шварцев С.Л., 1998).

Основной целью исследований явилось изучение гидрогеохимии тундровых ландшафтов на примере восточного склона Полярного Урала в районе золоторудного месторождения Новогоднее Монто и анализ возможностей гидрогеохимических поисков при оценке потенциальной рудоносности недр.

В географическом отношении район работ располагается на восточном склоне Полярного Урала в переходной зоне от горных сооружений к Западно-Сибирской низменности. Он охватывает бассейн р. Тоупугол и небольшого участка р. Ханмейшор. Административно Тоупугол-Ханмейшорская площадь относится к Ямало-Ненецкому автономному округу и находится в 36 км северо-западнее г. Салехард. На Тоупугол-Ханмейшорской площади (около 51.20 кв.км.) в районе золоторудного месторождения Новогоднее-Монто летом 2004 года сотрудниками и студентами Томского политехнического университета было отобрано 155. Пробы отбирались из карьеров строительного камня, разведочных канав, заполненных снеготалой водой, из родников, болот и ручьёв. На точке наблюдения с использованием потенциометра Water-test проводился анализ быстроменяющихся компонентов: температуры, рН, Eh, электропроводности вод. Отбирались пробы на микрокомпонентный анализ ICP-MS и ICP-MS DRC. Анионный состав вод изучался методами титриметрии ( $\text{HCO}_3^-$ , фульво- и гуминовые кислоты), турбидиметрии, фотоколориметрии ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), титриметрии и потенциометрии ( $\text{Cl}^-$ ) в полевой и стационарной лабораториях.

Воды исследуемого района по составу гидрокарбонатные магниево-кальциевые с минерализацией от 25 до 435 мг/л. Геохимическая обстановка природных вод Тоупугол –Ханмейшорской площади характеризуется значениями Eh от -55 до 388 mV и рН от 4.3 до 8.9 и может быть, в целом, оценена как окислительно-восстановительная – типичная для промежуточных сред: болотных и грунтовых вод (Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л., 1968). Повышение рН вод сопровождается некоторым снижением Eh.

Для оценки направленности и масштабов взаимодействия воды с горными породами и выделения однородных геохимических разновидностей вод проведено исследование равновесия природных вод с породообразующими минералами. Теоретической основой выполнения гидрогеохимических исследований и анализа

поведения химических элементов в водах зоны гипергенеза является научное положение о ведущей роли эволюционного развития системы вода–порода в концентрировании и рассеянии химических элементов в земной коре (Шварцев С.Л., 1998). В основу изучения геохимических процессов в этой системе положены методы равновесной термодинамики и анализ элементарных реакций, совокупность которых описывает любые анализируемые физико-химические природные процессы. При этом исследуется состояние равновесия вод с алюмосиликатными и карбонатными минералами.

По составу образующихся вторичных продуктов выветривания таким образом были выделены пять геохимических типов вод (Шварцев С.Л., 1998):

1. Кислый железисто-алюминиевый – равновесие с окислами.
2. Кислый кремнисто-органический – равновесие с каолинитом,  $\text{SiO}_2$  и вынос Al, Fe.
3. Алюминиево-кремнистый – равновесие с каолинитом.
4. Кремнисто-Са (Mg, Na, K, Fe) – равновесие с монтмориллонитами.
5. Щелочной карбонатно-кальциевый – равновесие с кальцитом.

Закономерности концентрирования микрокомпонентов в разных геохимических разновидностях вод прослежены посредством анализа изменения средних значений химических элементов в них.

Как следует из анализа гистограмм изменения средних значений химических элементов в пяти гидрогеохимических разновидностях, с ростом pH и общей минерализации вод наблюдается увеличение гидрокарбонат-иона, сульфат-иона, кальция, магния, натрия. В поведении кремния обнаруживается увеличение его концентраций во втором типе вод и далее их постепенное снижение. Эта тенденция отмечается для большинства химических элементов.

Так, повышение концентраций в ультрапресных слабокислых водах второй геохимической разновидности, образующих каолинит, характерно для Li, K, Rb, Tl, Cs, Ba, P, As, Te, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi, Sn, Hg, Be, Al, Sc, Cr, Y, La, Lu, Ce, V, Zr, Hf, Th, Ta, Co, Ni, Mn, Fe. Повышение концентраций элементов в водах этого типа объясняется их кислой средой, благоприятной для водной миграции этих элементов. Этому способствует также наличие органоминеральных форм нахождения элементов, препятствующих образованию гидроокисей и осаждению химических элементов из вод и улучшающих их миграционную способность.

С увеличением pH и минерализации наблюдается уменьшение концентраций большинства из вышеперечисленных элементов в водах, образующих каолинит и, особенно, кальцит, что происходит за счет сорбции элементов этими вторичными новообразующимися минералами.

Увеличение концентраций с ростом pH и минерализации вод в четвертой и пятой геохимических разновидностях вод, равновесных с кальцитом, свойственно отдельным катионогенным, элементам - комплексообразователям и, особенно, анионогенным элементам (Крайонов С.П., 2004): Sb, Sr, Ti, Mo, W, Se,  $\text{SO}_4^{2-}$ , U, Re, Ir, для миграции которых благоприятны щелочные условия среды. Среди анионогенных химических элементов выделяются 8-ми электронные – Se, W и 18-ти электронные – Sb, Re, Mo. Накопление в щелочных водах с ростом кальция и масштабов разрушения пород отмечено также для U и Ti (8-ми электронных элементов-комплексообразователей) и Sr (катионогенного элемента).

Для рудогенных элементов Au, Pt, Ag, Cd, Cu, Bi, As, Te, Zn и Li наряду с повышенными концентрациями в ультрапресных кислых водах характерно также наличие их повышенных концентраций в пресных щелочных водах, образующих кальцит, и обладающих высокой сорбционной способностью для этих элементов.

Таким образом, в пределах рудоносных площадей, несмотря на негативное влияние сорбционных процессов, происходит аномальное обогащение вод микрокомпонентами, что создает благоприятные условия для проведения гидрогеохимических поисков.

В пределах Тоупугол-Ханмейшорской площади наиболее широко проявлены ореолы рассеяния Au, с которыми, как правило, совмещаются ореолы рассеяния Ag. С характером распределения золота, серебра хорошо согласуются ореолы рассеяния Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, Co как бы создавая кольцевую структуру.

Гидрогеохимические ореолы Pt распространены достаточно широко, но наибольшая их контрастность проявляется в северной (на водоразделе р.р. Тоупугол, Ханмейшор и руч. Новогодний) и южной (на левом борту р. Тоупугол) частях площади.

К срединной части этого водораздела и к месторождению тяготеют более контрастные гидрогеохимические ореолы As, Te, W, Cr. В северной и южной частях площади отмечаются гидрогеохимические ореолы Th, Li, Be, Hf, Ce, La, Lu и ряда других редкоземельных элементов.

Более локально преимущественно в пределах месторождения в щелочных водах проявляются гидрогеохимические ореолы U, Ir, Ti, Re, Mo, а также  $SO_4^{2-}$  и Ca, как свидетели усиления процессов выветривания и окисления сульфидных минералов.

Анализ комплексных гидрогеохимических ореолов Тоупугол-Ханмейшорской площади позволяет констатировать достаточно широкое проявление потенциального оруденения, что значительно увеличивает перспективы открытия новых участков оруденения.

Автор выражает благодарность научному руководителю, директору УНПЦ «Вода», к.г.-м.н. Копыловой Ю.Г. за помощь в проведении исследований.

#### *Литература*

- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия: Пер.с англ. – М.: Мир, 1968. - 368 с.  
Крайонов С.Р. и др. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты /Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.; Отв.ред. академик Лавров Н.П. – М.: Наука, 2004. – 677 с.  
Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., исправл. И доп. – М.: Недра, 1998. – 366с.

## ОСНОВНОЙ И МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КАРБОНАТОВ КВАРЦВЫХ ЖИЛ БЕРЕЗОВСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Ерохин Ю.В., Шагалов Е.С., Киселева Д.В.

*Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург*

Березовское золоторудное месторождение является одним из старейших рудников страны и разрабатывается с 1745 года. Несмотря на достаточно высокую степень исследованности месторождения, карбонаты из лестничных и красичных жил оказались практически не изученными, хотя бы по сравнению с карбонатами из вмещающих метасоматитов (Сазонов, 1975, 1984, Бакшеев, Кудрявцева, 1999, Викентьева, 2000). Материалом для работы послужили 60 проб карбонатов из сульфидно-кварцевых жил отобранные непосредственно в шахтных и открытых выработках, а также, из фондов музеев Березовской ГРП и Уральского Геологического Музея. Основные химические элементы карбонатов изучались микронзондовым методом. Методом ICP-MS определялись валовые пробы отдельных кристаллов и их зональности.

Кварцевые жилы на Березовском месторождении условно разделяют на безрудные и рудные. Рудные кварцевые жилы месторождения представлены двумя типами – шеелит-турмалин-кварцевыми вольфрамоносными и сульфидно-кварцевыми золотоносными, которые являются господствующим типом жил на месторождении. Жилы сульфидно-кварцевого состава сформировались после даек гранитоидного состава и залегают непосредственно в них (лестничные жилы) или во вмещающих породах (красичные жилы).

Минеральный состав кварцевых жил характеризуется большим разнообразием. Главные минералы: кварц, карбонаты (кальцит, анкерит, доломит); рудные эндогенные – пирит, блёклые руды, халькопирит, галенит, айкинит, шеелит, золото.

Жилы сульфидно-кварцевого состава представлены четырьмя ассоциациями минералов: анкерит-кварцевой, золото-пирит-кварцевой, золото-полиметаллической и карбонатной.

Карбонатная ассоциация минералов встречается не во всех жилах и характерна для рудных тел северной части месторождения. Минералы данной ассоциации сформировались в самостоятельную пострудную стадию и приурочены к крутопадающим субширотным зонам предрудного заложения, подновлённым в более позднее время. Часто минералы данной стадии представляют собой цемент брекчий, обломками которых являются более ранние минералы. Представлена данная ассоциация небольшим количеством серовато-белого кварца, анкеритом, доломитом, опаловидным кварцем, пиритом (Бородаевский, Бородаевская, 1947).

### **Основные элементы**

*Кальцит* наблюдался только в образцах лестничных жил. Он часто содержит примеси, как характерные для карбоната (MgO, MnO, FeO), так и не характерные (SiO<sub>2</sub>, NiO, ZnO). Первые скорее всего являются изоструктурными примесями, а вторые – механическими. Так, содержание SiO<sub>2</sub> в кальците не превышает 0,4 мас.%, что вполне возможно связано с механической примесью мелкодисперсного (коллоидального) кварца (кремнезема) захваченного из пересыщенного им раствора во время роста. Присутствие NiO и ZnO отмечено только в трех пробах кальцита и не превышает 0,27 мас.%. Во всех этих пробах наблюдаются скопления сульфидов.

MgO и FeO играют более подчиненную роль в кальците по сравнению с MnO содержание которого, в процессе эволюции в нарастает, тогда как содержание MgO падает, а FeO остается стабильным либо немного растёт.



*Доломит.* Доломит встречается как в лестничных так и в красичных жилах. Примесь  $\text{SiO}_2$  (до 0,30 мас.%), чаще встречается в доломитах из лестничных жил, в то время как в карбонате красичных жил ее практически нет. В единичных анализах присутствуют примеси  $\text{PbO}$  и  $\text{ZnO}$  возможно связанные с наличием в ассоциации с карбонатом соответствующих минералов. Примесь  $\text{NiO}$  в доломитах из красичных жил может считаться типоморфной: тогда как все доломиты из лестничных жил не содержат этой примеси. Для доломитов лестничных жил характерно аномально высокое количество  $\text{CaO}$  по сравнению с теоретическими составами, что объясняется накоплением в гидротермальном растворе кальция и последующей сменой доломита на кальцит в парагенезисах сульфидно-кварцевой жилы.

Данными исследованиями авторами не установлено наличие анкерита в сульфидно-кварцевых жилах. Это, несмотря на то, что два образца были взяты как типичные для анкеритов. Поздние коричневые кристаллы карбоната на горном хрустале выдаваемые в Уральском Геологическом Музее за «анкерит», содержат  $\text{FeO}$  3,5 мас.% и  $\text{MnO}$  1,4 мас.%. Таким образом, анкерит если и встречается на Березовском месторождении, то точно не в гидротермальных жилах.

### Микроэлементный состав карбонатов

Ранние (жилые) кальциты отличаются от более поздних (кристаллы) повышенными концентрациями РЗЭ и резкой положительной европиевой аномалией. Эта же тенденция сохраняется и в геохимической зональности крупных кристаллов кальцита, где центральные части индивидов также обогащены лантаноидами, а внешние края – резко обеднены ими (при этом в не очень крупных индивидах рост мог остановиться в стадию максимального обогащения РЗЭ). Обратная тенденция наблюдается в распределении тория и урана, которые накапливаются в поздних генерациях кальцита (до 110 и 244 г/т соответственно), окрашивая их в темномедовый оттенок. Содержание же стронция от центра к краю падает ( $\text{Sr}$  от 1373 до 311 г/т), что напрямую связано с падением европия во внешних зонах кристалла кальцита. Геохимическое сродство между этими элементами давно подмечено. В целом снижение стронция от центра к краю в кристаллах кальцита вполне объяснимо, это связано с его активностью в условиях повышенной температуры и поэтому большая часть элемента была сконцентрирована в жилых карбонатах ( $\text{Sr}$  до 2200 г/т). Из-за этого на заключительной стадии закрывания гидротермальной системы количество стронция в кристаллах кальцита оказалось крайне низко.

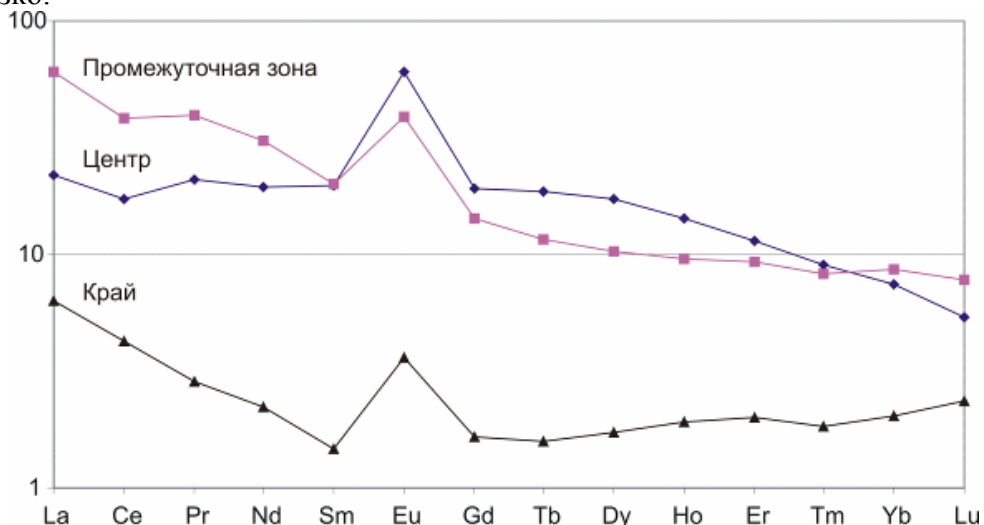


Рис. 1. Нормированное на хондрит распределение РЗЭ в крупном зональном кристалле кальцита Березовского месторождения.

По геохимическим данным можно достаточно надежно установить типоморфизм доломитов из сульфидно-кварцевых жил. Карбонаты из красичных жил имеют повышенные концентрации хрома, железа, никеля, типичных элементов для ультраосновных пород и базитов, а также пониженные содержания для микрокомпонентов характерных для кислых и средних пород, таких как – уран, торий, щелочи, цирконий и гафний. В тоже время для карбонатов из лестничных жил типично обратное распределение такого микроэлементного состава. То есть для доломитов красичных и лестничных жил установлен надежный критерий разделения минералов по геохимическому составу, в то время как по обычному химическому составу это сделать не всегда удавалось. В целом, разделить доломиты между собой по степени времени кристаллизации пока не получается, так как слишком мало полученных данных, но намечается тенденция к увеличению La/Yb отношения от более высоко температурных разностей к низкотемпературным.

Авторы выражают благодарность главному геологу Березовской ГРП Баталину А.С. за помощь в сборе каменного материала.

#### *Литература*

- Бакшеев И.А., Кудрявцева О.Е. Карбонаты и светлые слюды березитов-лиственитов – индикаторы зональности Березовского плутоногенного золоторудного месторождения, Средний Урал // Материалы Уральской летней минералогической школы-99. Екатеринбург, 1999. С. 294-300.
- Бородаевский Н.И. Бородаевская М.Б. Березовское рудное поле. Монография. Металлургиздат, 1947. 261с.
- Викентьева О.В. Березовское золоторудное месторождение на Урале: геологическое строение, минералого-геохимические особенности и условия образования. Автореферат дисс... канд. геол.-мин. наук, 2000. 31 с.
- Сазонов В.Н. Лиственизация и оруденение. М.: Наука, 1975. 172 с.
- Сазонов В.Н. Березит-лиственитовая формация и сопутствующее ей оруденение. Свердловск, 1984. 207 с.

## ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

### **ТЕХНОГЕННЫЕ ПОТОКИ РАССЕЯНИЯ В ВОДЕ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА**

**Алиева В.И.**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Братское водохранилище занимает ключевое положение среди водохранилищ Ангарского каскада. Оно в значительной степени определяет гидрологический режим, состав водных экосистем и экономическое благополучие бассейна водной артерии р. Ангары, где проживает около 95% населения Иркутской области. Более половины притока (62-65%) Братского водохранилища приходится на долю чистейших вод оз. Байкал. В то же время в бассейне Братского водохранилища и непосредственно на его побережье (левый берег) находятся основные промышленные комплексы Иркутской области, два химических комбината «Усольехимпром» и «Саянскхимпром», использовавшие ртутные технологии при производстве хлора, каустика и винилхлорида.

К концу 1998 г. основной загрязнитель Братского водохранилища - цех ртутного электролиза на химкомбинате «Усольехимпром» - был закрыт, что коренным образом сказалось на балансе техногенных потоков ртути в системе Братского водохранилища. Однако запасы ртути, накопленные на промплощадках комбинатов и в донных отложениях Братского водохранилища, по-прежнему создают угрозу окружающей среде. В настоящее время в меньших масштабах поступление ртути с поверхностными водами и организованными стоками в Братское водохранилище от указанных выше комбинатов продолжается.

Разграничение природных и антропогенных факторов воздействия на окружающую среду является сложной геохимической задачей, и возможные пути ее решения лежат не только в анализе поведения и распределения ртути, но и других микро- и макроэлементов вод.

Целью работы являлось выяснение состава и протяженности техногенных потоков в воде Братского водохранилища. На основе исследований, проведенных Институтом геохимии СО РАН, далее приводятся результаты мониторинговых работ на опорных точках вблизи ОАО «Усольехимпрома» и мониторинга сбросовых вод. Анализ вод на микроэлементы выполнен с применением современных аналитических технологий (метод ISP-MS), что позволяет определить до 30 элементов с высокой чувствительностью (Карандашев В.К. и др., 2002). Определение макросостава проводилось по стандартным методикам (Руководство по химическому анализу, 1977). Детектирование паров ртути проводилось на атомно-флуоресцентном детекторе модели PSA 10.023 Merlin, оснащенном генератором холодного пара PSA 10.003.

Кроме точек вблизи г. Усоля-Сибирского, были взяты образцы проб воды в зоне геохимического барьера (с. Олонки - с. Буреть) (Шпейзер Г.М. и др., 1998). Этот участок на картах профильного опробования отмечается падением в воде содержания большого круга элементов и обогащением ими донных осадков. Выделенная нами техногенная зона в этом районе занимает участок г. Иркутск - д. Быково.

Точки опробования были расположены следующим образом: 1 – р. Ангара (район пос. Тельма), 2 – выпуски сточных вод Усольской промзоны, 3 – Братское водохранилище (5 км ниже г. Усоля-Сибирское), 4 - зона геохимического барьера

(с. Олонки – пос. Буреть). Для этих точек построены линии спектров техногенных потоков. (рис. 1).

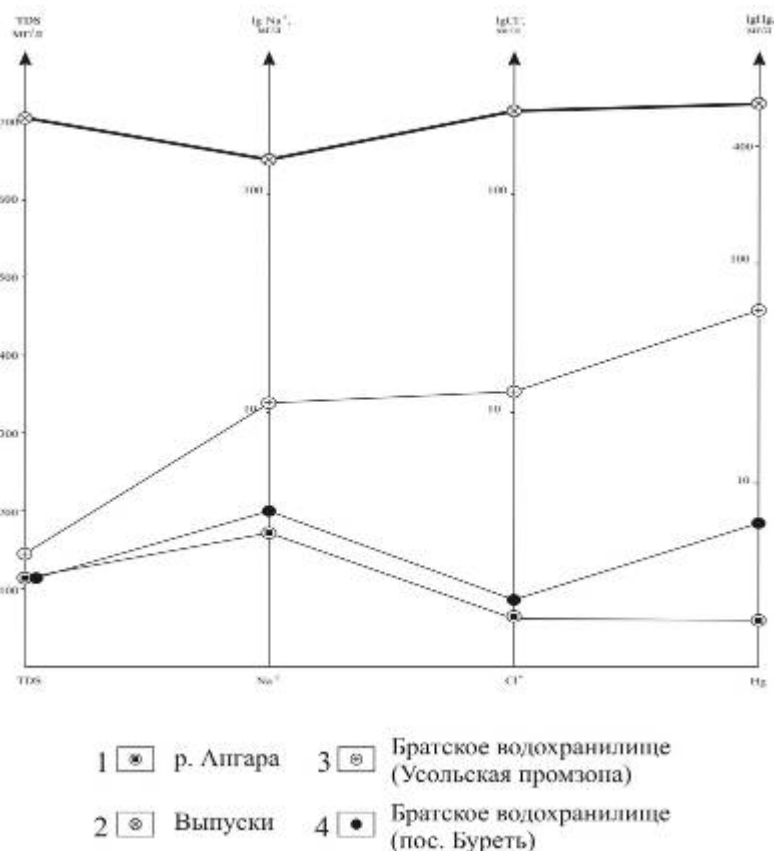


Рис. 1. Спектры техногенных потоков

Как видно, со стоками Усольской промзоны в Братское водохранилище происходит поступление Cl, Hg, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, P, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Трудно объяснить повышение Pb, Ti, Ni, Cr, радиоактивных элементов в 1,5 км ниже сброса. Однако, если учесть, что кроме техногенных источников загрязнения в г. Усолье-Сибирском существует мощный очаг разгрузки соленых вод, то дополнительное поступление этих элементов может быть связано с рассолами. Сравнение распределения содержания хлора на левом и правом берегах свидетельствует о резком обогащении им вод на левом берегу р. Ангары. Уже в 5 км от сбросов и далее в районе геохимического барьера содержания загрязняющих микроэлементов в воде убывают и близки к средним по техногенной зоне.

Более детально динамику изменения содержания ртути в рассматриваемый период времени можно проследить на примере верхней части Братского водохранилища (г. Свирск – г. Балаганск), где ежегодно, в течение 5 лет, в августе проводились наблюдения на опорных станциях.

По мере удаления от основного техногенного источника загрязнения наблюдается снижение содержания ртути (ниже ПДК). Так в районе участка р. Белая – пос. Буреть содержание ртути в воде составляет 0,005 мкг/л и ниже. Таким образом, перенос ртути на значительное расстояние от источника не происходит, а участок р. Белая – пос. Буреть (зона выклинивания подпора д. Олонки) следует рассматривать как седиментационный геохимический барьер, на котором происходит сброс и закрепление токсиканта на терригенной взвеси,

преимущественно глинисто-слюдистого состава. Об этом свидетельствует повышенное содержание ртути в придонном слое воды. Так, в 3 км выше г. Свирска в поверхностном слое содержится 0,0045-0,007 мкг/л ртути, а в придонном 0,0075-0,009 мкг/л. Через 10 км от ОАО «Усо́льехимпро́ма» содержание ртути в воде уменьшается в 15-44 раза, а через 40 км в районе г. Свирска становится близким к фоновому 0,004 мкг/л (табл. 1).

Для дальнейшего изучения характера распределения ртути и других микроэлементов на геохимических барьерах Братского водохранилища необходимо изучение состава взвеси донных отложений, как основного сорбента токсикантов.

Таблица 1

**Протяженность потоков рассеяния ртути основного техногенного источника (ОАО «Усо́льехимпро́ма»), 2001г.**

№ п/п	Место взятия пробы		Км судового хода	Содержание Hg (мкг/л)	Среднее	Уменьшилось в <b>n</b> раз	
						отношение	n
1	Створ: «Усо́льехимпро́ма», 1,5 км ниже сброса сточных вод (т. 407)	Левый берег	95	0,055	0,019	<u>407 (лев)</u> 410 <u>среднее</u> 410	44
		Середина		0,00125			
		Правый берег		0,00125			
2	Ниже устья р. Белой (т. 410)	105	0,00125		<u>407 (лев)</u> 411	7,8	
3	пос. Буреть (т. 411)	116	0,007				
4	Створ г. Свирска (т. 418)	140	0,005-0,003	0,004	<u>среднее</u> 411	2,7	

*Примечание:* В пробах, где содержание ртути находится ниже предела обнаружения для расчета среднего взято 0,00125 мкг/л.

*Работа поддержана грантом РФФИ 05-05-64626.*

*Литература*

- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. Семенова А.Д. Л.: Гидрометеоздат. 1977. 540 с.
- Карандашев В.К., Кордюков С.В., Карпов Б.Г. и др. Использование масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для элементного анализа вод // Разведка и охрана недр. 2002. № 11. С. 25-30.
- Шнейзер Г.М., Дедова Л.И., Дюберг В.М. и др. Водноэкологический мониторинг и качество вод реки Ангары // Материалы 1-ого семинара «Состояние водных ресурсов бассейна р. Ангары и пути управления использованием ресурсов и их качеством». Иркутск. 1998. 24 с.

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЕРТИКАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ ОТХОДОВ САЛАИРСКОГО ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМБИНАТА

*Богуш А.А., Лазарева Е.В.*

*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск*

Производственные корпуса СГОКа построены в долине р. М. Талмовая в юго-восточной части города Салаир (рис. 1). Фабрика функционирует с 30-х годов. На ней перерабатываются баритополиметаллические руды Салаирских месторождений. Основные рудные минералы представлены пиритом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом, блеклыми рудами. Жильные минералы составляют барит, кварц, карбонаты, хлорит, серицит, альбит (Болгов, 1937; Лабазин, 1940; Бортникова, 1989). Примерно 95% перерабатываемого твердого вещества идет в отходы в виде пульпы. В период с 1932 по 1946 год отвальные хвосты складировали непосредственно в русло р. М. Талмовая - первое хвостохранилище СГОКа, названное Талмовские пески (рис. 1). После заполнения отходами получившегося искусственного пруда ниже по течению сооружали следующую дамбу, и процесс повторялся. В настоящее время хвостохранилище представляет собой узкую (до 30 м) ленту песков протяженностью около 7 км, по поверхности которых протекает р. М. Талмовая. Мощность техногенных отложений не превышает 3 м. Общее количество складированных отходов составляет 1.5 млн. т.

Были изучены и проанализированы старые отходы Салаирского ГОКа. Полевые исследования включали отбор проб твердого вещества отвалов по вертикали и сезонных выцветов. Определение валового содержания элементов в разложенных твердых пробах проводили методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе Perkin-Elmer модели 3030E. Определение минерального состава проб производили посредством рентгеноструктурного анализа (порошковая рентгенография на приборе ДРОН-3М с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением). Минералы изучали оптическими методами и при помощи сканирующего микроскопа JSM-36 (фирмы JEOL) с энергодисперсионной приставкой KEVEX. Определение форм нахождения элементов из Талмовских песков проводили по следующей методике ступенчатого выщелачивания: 1) водорастворимая фракция ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $V=25$  мл,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t=1$  час); 2) обменная ( $1\text{M NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{pH}=7$ ,  $V=20$  мл,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t=1$  час); 3) карбонатная ( $1\text{M NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{pH}=5$  буфер. (HOAc),  $V=20$  мл,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t=5$  часов); 4) связанная с оксидами и гидроксидами железа ( $2\text{M NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  в  $25\%$  HOAc,  $V=25$  мл,  $T=96^\circ\text{C}$ ,  $t=6$  часов); 5) остаточная (кислотное разложение:  $\text{HF-HClO}_4\text{-HCl}$ ).

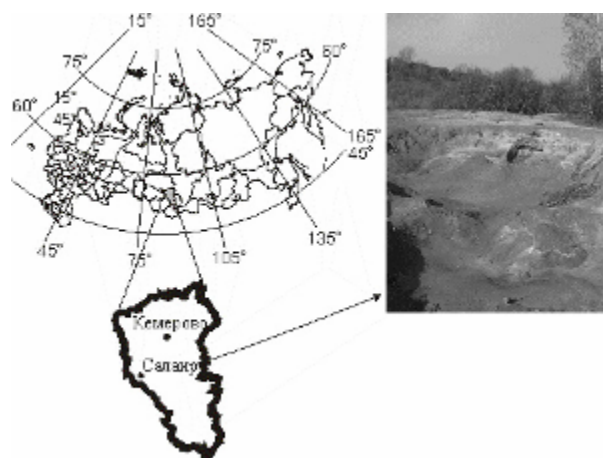


Рис. 1. Схема расположения г. Салаир и общий вид Талмовских песков.

## Результаты и обсуждение

При складировании отходов СГОКа происходила гранулометрическая дифференциация материала с образованием зональной структуры: чередованием среднезернистых с мелко- и тонкозернистыми слоями. Содержания элементов в

Талмовских песках колеблются в следующих пределах: Zn – 0.11-2.7%, Cd – 1.3-240 г/т, Pb – 0.01-0.81 %, Cu – 220-960 г/т, As – 15-970 г/т, Fe – 1.9-7.6%, Ba – 8-10 %. Вертикальную структуру отвалов можно разделить на несколько наиболее важных горизонтов:

1) Самый верхний горизонт представляет собой испарительный барьер, где идет образование выцветов на поверхности отходов за счет инфильтрации растворов. Для него характерно образование гипса, вторичного барита, халькантита, бианкита, бойелита, ганингита и аморфного кремнезема. Многие минералы, формирующиеся на испарительном барьере, являются сезонными образованиями, появляющимися в определенных климатических условиях в зависимости от степени влажности среды и характера циркуляции вод.

2) Следующий горизонт, мощностью 10-30 см (7а, рис. 2), является среднезернистым интенсивно окисляющимся горизонтом. Значения рН здесь колеблются от 6.5 до 7.5. Сезонные потоки и кислород довольно легко проникают в этот горизонт. Здесь идут интенсивно процессы окисления сульфидов, растворение кальцита, но образующиеся формы металлов (кроме свинца, который практически не выносятся, поскольку галенит довольно быстро покрывается каймой англезита) в растворе и кислота не задерживаются, а с водными потоками уносятся в нижележащие слои, что объясняет нейтральные рН в данном горизонте. Содержания водорастворимых (< 1% от валовых содержаний) и обменных (< 3%) форм металлов низкие.

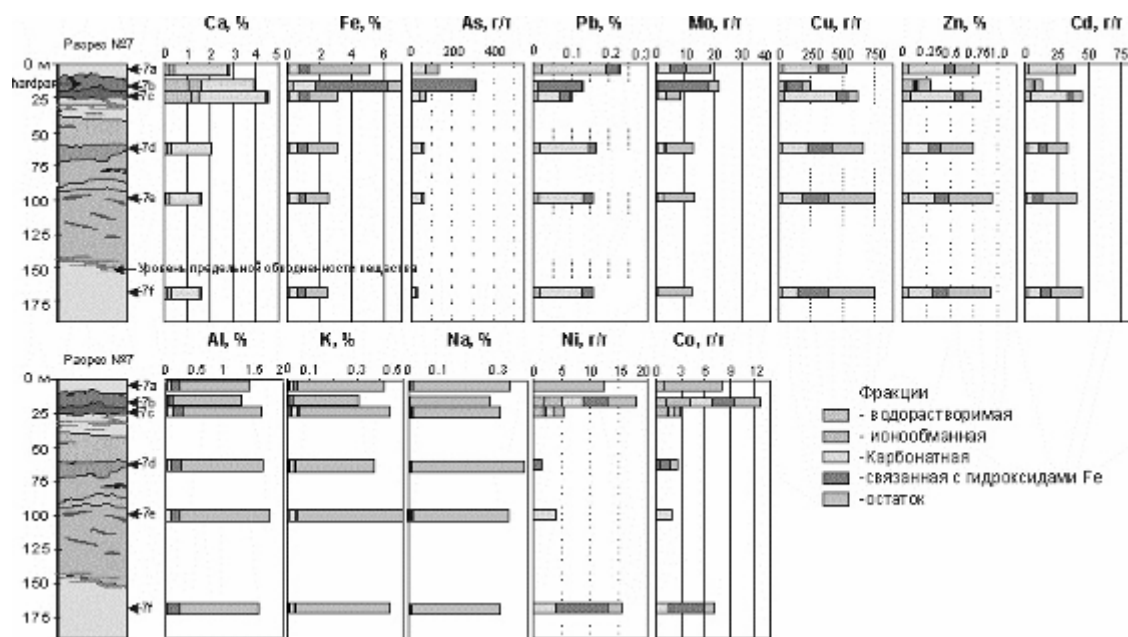


Рис. 2. Распределение валовых содержаний и форм нахождения элементов по вертикали отходов.

3) Плотный тонкозернистый горизонт мощностью 10-15 см образуется не повсеместно. Вещество этого слоя сцементировано вторичными минералами, такими как гипс, ярозит, мелантерит, оксидами и гидроксидами железа (являются хорошими соосадителями Zn, Cu, Pb). Как было отмечено D.W. Blowes et al. (1990), концентрация кислорода (O<sub>2</sub>) снижается от атмосферных (20.9%) до 0.1 % и ниже в подобном горизонте, который они назвали hardpan. Это связано с резким снижением пористости вещества, а, следовательно, и диффузии кислорода через плотный слой, и с потреблением кислорода при реакциях окисления сульфидов. Содержания

подвижных форм металлов резко увеличиваются и достигают 10-45%, а значения pH резко снижаются с pH=6.7 до pH=2.8. Данный барьер подразделяется на две зоны (рис. 2): 7b, где активно выщелачиваются Zn, Cd, Cu, но переотлагаются Pb, As, Mo в основном в форме связанной с гидроксидами железа, а Co и Ni – в разнообразных формах; 7с, где наоборот выщелачиваются Pb, As, Mo, Co и Ni, но переотлагаются Zn, Cd и Cu главным образом в карбонатной форме.

4) Промежуточный горизонт мощностью 70-120 см можно разделить на два подтипа, в зависимости от возраста отвалов и от наличия или отсутствия hardpan: подтип а) отсутствие hardpan, возраст отходов примерно 70 лет. Значения pH в этом горизонте колеблются от 3 до 4. Идут интенсивно процессы окисления сульфидов, выщелачивание элементов, особенно Zn, Cd, Cu и образование вторичных соединений Fe и Pb; подтип б) присутствие hardpan, возраст отходов примерно 55 лет. Значения pH в этом горизонте колеблется от 6.15 до 6.85. Вещество мало изменено, кислород плохо проникает в этот горизонт из-за экранирующего действия hardpan. Содержание водорастворимых и обменных форм снижается по сравнению с более измененными горизонтами.

5) Водонасыщенный горизонт (7f), мощность которого зависит от колебания уровня фреатических вод. Значения pH колеблются в пределах 4.5-5.7. Растворенный кислород, поступающий с водами снизу, интенсифицирует процессы окисления сульфидов, выщелачивание элементов и переотложение вторичных твердых фаз. Подвижные формы элементов могут выноситься из этого горизонта с водными потоками в нижележащие слои и поверхностные воды реки М. Талмовая.

В поверхностных горизонтах насыпных отвалов пирит окисляется довольно быстро. В отсутствие цементированного слоя время окисления пирита в отвале составляет примерно 100 лет, а в присутствии hardpan - 250 лет. Следовательно, время окисления пирита в насыпных отвалах существенно зависит от формирования геохимических барьеров внутри тела отходов, задерживающих проникновение кислорода в нижележащие горизонты, окисление вещества и вынос потенциально токсичных компонентов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-05-64529 и № 06-05-65007) и Лаврентьевского гранта молодежных проектов СО РАН 2006-2007 (№122).*

#### *Литература*

- Болгов Г.П.* Сульфиды Салаира. Урская группа полиметаллических месторождений // Изв. Томск. индустр. ин-та. 1937. Т.58. вып. 3. 51 с.
- Бортникова С.Б.* Минералого-геохимические особенности золотого оруденения в полиметаллических полях Северо-восточного Салаира: Дисс. на соиск. уч. ст. к.г.-м.н. Н.: ОИГТМ СО РАН, 1989. 206 с.
- Лабазин Г.С.* Структурно-морфологические особенности полиметаллических месторождений Салаирских рудников и геологические условия их нахождения // Цветные металлы. 1940. № 3. С. 14-20.
- Blowes D.W., Jambor J.L.* The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada // Applied Geochemistry. 1990. Vol. 5. P. 327 – 346.



## ГЕОХИМИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Брагин И.В., Челноков Г.А.

Дальневосточный Геологический Институт ДВО РАН, Владивосток

86

### Введение

Низкотемпературные термальные воды юга Дальнего Востока представлены месторождениями находящимися вблизи побережья Охотского и Японского морей. Все изученные авторами источники относятся к Сихотэ-Алиньскому вулканическому поясу. Данные источники в свое время были изучены многими исследователями (Витенбург 1909, Макиров 1938, Кирюхин и Резников 1962, Богатиков 1966 и другими). Но, несмотря на это, данных, касающихся геохимии представленных вод крайне мало. Таким образом, основной задачей авторов статьи был сбор данных по геохимии вод месторождения Тумнин и Анненское, их систематизации и интерпретации, а также сравнение с хорошо изученными источниками Приморья: Амгинскими и Чистоводненскими группами термальных вод.

### Анненское и Тумнинское месторождения термальных вод

Месторождение Анненских минеральных вод расположено на северо-востоке Хабаровского края в нижнем течении р.Амур, в 70 км от побережья Охотского моря и в 6.5 км от р.Амур. Выходы термальной воды находятся на отметке 53 м в поле эффузивных и туфогенно-осадочных пород верхнемелового возраста больбинской и татаркинской свит. Больбинская свита сложена порфиритами и их лавобрекчиями, туфами с редкими прослоями туфоконгломератов, а татаркинская — переслаивающимися туфоконгломератами, туфопесчаниками, туфами кварцевых порфиров с прослоями туфов фельзитов. Разгрузка терм происходит под пяти-восьмиметровым слоем аллювиальных, глинисто-галечниковых отложений.



Рис.1. Обзорная карта объектов исследования

Тумнинское месторождение термальных вод расположено в восточной части Хабаровского края, в 9 км от р.Тумнин и в 40 км от Татарского пролива (Японское море). Источник приурочен к зоне контакта гранитов и андезито-базальтов кузнецкой свиты эоцена. (Гидрогеология СССР, Т.ХХШ, 1971).

### Амгинское и Чистоводненское месторождения термальных вод

Чистоводное и Амгу являются наиболее изученными в геотермальными областями юга Дальнего Востока. В свое время источники изучались многими исследователями: Юшакин (1968), Кирюхин и Резников (1962), Фомин (1966), Каргина и Рудич (1994). Последние исследования были проведены Чудаевым О.В. (Чудаев, 2003).

Чистоводненское месторождение термальных вод расположено в Лазовском районе Приморского края, в 30 км от побережья Японского моря и представлено группой источников: самоизливных и скважинных (Чудаев, 2003).

Водовмещающие породы состоят из слаботрешиноватых гранитов

87

верхнемелового возраста, прорванных дайками и жилами аплитов, и диоритовых порфиритов палеогенового возраста. Гранитный массив разбит разломами, параллельными и секущими долину. В долине эти породы перекрыты аллювиальными четвертичными отложениями мощностью 3 - 7 м.

Амгинское месторождение термальных вод расположено в Тернейском районе Приморского края, в 20 км от побережья Японского моря. Месторождение представлено тремя известными здесь выходами теплых вод (Амгу, Сайон, Кхуцин). Эти выходы локализованы вблизи контактов гранитных интрузий с эффузивами мезо-кайнозойского возраста.

### Химический состав вод

Пробы термальных вод отбирались в 2006 году, а также использованы данные, полученные с 1996 года Чудаевым (Чудаев 2003). В таблице 1 приведены общие данные по химическому составу термальных вод прибрежной части юга Дальнего Востока. На диаграмме Пайпера (рис.2) видно, что изученные нами воды относятся к различным типам: гидрокарбонатно-натриевым (Тумнин и Чистоводное) и гидрокарбонатно-сульфатно-натриевым (Анненские и Амгу). Среди изученных вод выделяются Анненские, имеющие наибольшую минерализацию (112.8 мг/л) и повышенные концентрации Na, Mg, Cl, Ge, Li, Cu, Rb и Sr. Воды Тумнинского месторождения имеют повышенную концентрацию Na, Ca, Cu, As.

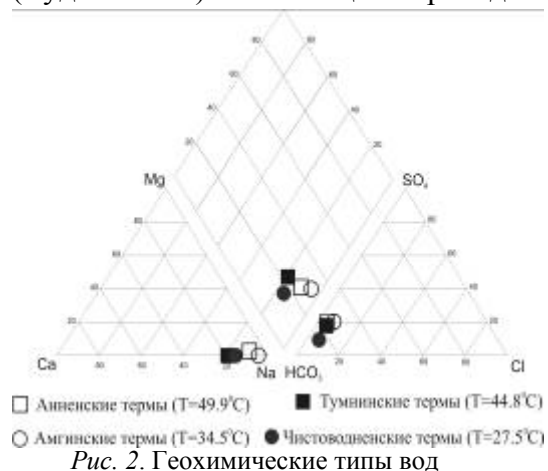


Рис. 2. Геохимические типы вод

Таблица 1

### Химический состав термальных вод

Источники	Анненские	Тумнин	Амгу	Чистоводное
T <sup>0</sup> С	49.9	44.8	34.5	27.5
pH	9.2	9.3	9.1	8.9
мг/л				
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	112.8	35.8	57.3	56.0
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	26.3	9.2	46.8	31.7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25.4	7.1	13.6	5.7
Cl <sup>-</sup>	4.0	1.4	3.6	2.4
F <sup>-</sup>	2.7	0.8	0.9	3.9
Na <sup>+</sup>	61.0	35.6	34.4	25.3
K <sup>+</sup>	0.8	0.5	0.4	0.35
Ca <sup>2+</sup>	5.2	7.8	2	4.34
Mg <sup>2+</sup>	1.4	0.04	0.04	0.04
мкг/л				
Ge	2.65	0.65	0.65	0.72
Mo	6.23	13.81	21.98	15.6
Li	71.49	11.39	6.26	46.17
Cu	3.79	2.59	0.38	0.09
Ga	2.1	1.32	2.27	1.79
As	14.32	21.28	6.26	3.42
Rb	6.91	1.15	1.65	0.25
Sr	69.99	17.14	24.35	42.93
U	1.1	1.29	0.05	5.91

## Изотопный состав

В ходе изучения вод получены новые данные по изотопному составу кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ ) и водорода ( $\delta^2\text{H}$ ) в термальных водах Хабаровского края, которые хорошо коррелируют с данными Чудаева (Чудаев, 2003) по изотопному составу термальных источников Приморского края. При более детальном их изучении, оказалось, что соответствующие нашим данным точки ложатся близко к Мировой Линии Метеорных вод, выведенной Крэйгом (Craig 1961), что говорит о метеорном происхождении исследуемых вод. На рис.3 показаны линия Крэйга и точки, соответствующие полученным нами данным.

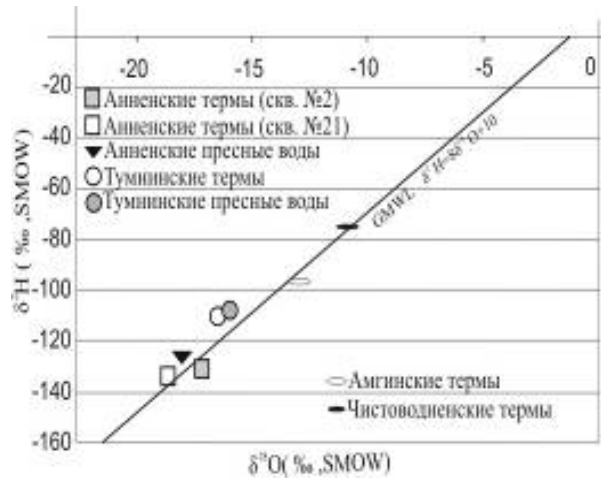


Рис. 3. Данные об изотопном составе термальных вод

## Термодинамика

Изучая равновесия с алюмосиликатами при помощи программного комплекса HydroGeo, получили данные, которые представили в виде диаграмм полей устойчивости минералов (рис. 4). Данные, полученные при использовании компьютерных программ: WaterQF4 (Ball & Nordstrom, 1991) показали, что исследуемые воды равновесны по отношению к кальциту, кварцу, халцедону, пересыщены тальком и тремолитом, недосыщены флюоритом и форстеритом.

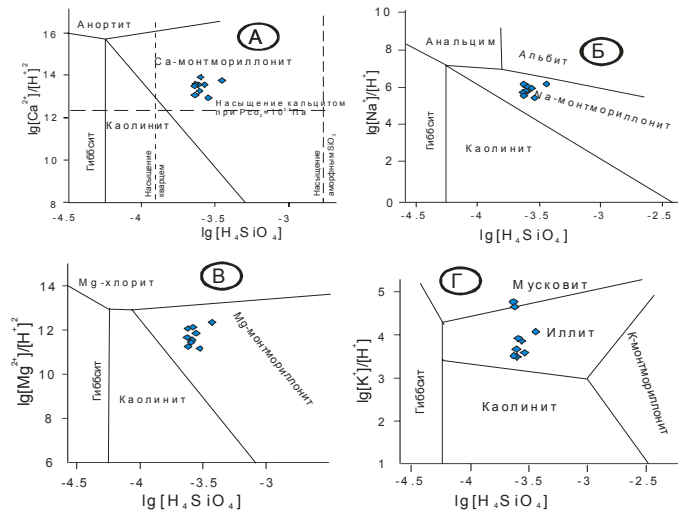


Рис.4. Диаграммы полей устойчивости алюмосиликатных минералов при 25°C и P=1атм: А - система  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ; Б - система  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}_2 - \text{SiO}_2$ ; В - система  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ; Г - система  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

Таким образом, мы видим, что исследуемые воды, попав в поле устойчивости Са-, Na-, К-монтмориллонита и иллита, способны к высаждению вышеперечисленных минералов. В итоге равновесно-неравновесный характер системы вода-алюмосиликаты определяет, с одной стороны, принципиальную возможность растворения воды в горной породе, а с другой – постоянное закономерное образование вторичных минеральных фаз, состав которых должен меняться (усложняться) по мере эволюции состава водного раствора.

## Заключение

Изученные нами воды являются слабоминерализованными низкотемпературными термами с азотом в качестве основного газового компонента. Несмотря на некоторое сходство в составе вод, можно выделить «северные» источники, как наиболее минерализованные. Это, скорее всего, является следствием

увеличения температуры исследуемых вод в зависимости от широты (увеличение от юга к северу), что в свою очередь говорит о большей глубине циркуляции вод, возможно вызванной большей вулканической активностью северного района. Используя данные изотопного состава, сделали вывод о метеорном происхождении вод. Получили некоторые данные о взаимодействии термальная вода-порода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО №06-III-B-08-482, 06-I-III-069, 06-I-ОНЗ-117, 07-III-B-08-082.*

#### *Литература*

*Ball, J.W. & Nordstrom, D.K. User's manual for WATERQf4 with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of minor, trace and redox elements in natural waters. U.S.Geol.Surv.Open File Rep. - 1991., С.-91-183.*

*Чудаев О.В.. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука,2003.С.- 85-108*

*Craig, H.I. Isotopic variations in meteoric waters. Science, 1961. – С.133, 1702-1703.*

*Сидоренко А.В. Гидрогеология СССР, Том XXIII. Москва: «Недра», 1971.- С.285-310*

## ОЦЕНКА ВТОРИЧНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА ПРИ ВЗМУЧИВАНИИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ (ДАННЫЕ МОДЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА)

90

**Бутаков Е.В.**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Ртутное загрязнение водохранилищ Ангарского каскада ГЭС является одной из наиболее серьезных экологических проблем Приангарья (Коваль и др., 2000, Коваль и др., 2004). Закрытие цеха ртутного электролиза на Усольском химкомбинате привело к сокращению поступления техногенной ртути в Братское водохранилище более чем в два раза (Коваль и др., 2003). Это, в свою очередь, привело к снижению содержания ртути в воде Братского водохранилища (БВ) до уровня ПДК<sub>рбх</sub> и ниже. Тем не менее, в донных отложениях водохранилища депонировано свыше 76 тонн ртути, которая под воздействием природных и техногенных процессов может перейти в водную толщу. Одним из таких процессов будет строительство на одном из самых загрязненных участков водоема перехода газопровода Ковыкта - Саянск по дну водохранилища.

Расчетные данные по количеству содержащейся ртути в извлекаемых донных отложениях представлены в таблице 1. Согласно проведенным расчетам, в зоне предполагаемого перехода газопровода в воду может попасть более 10 тыс. м<sup>3</sup> или, соответственно, более 16 тыс. тонн донного осадка, в котором находится свыше 30 кг ртути.

*Таблица 1*

### Геозкологическая характеристика участка водохранилища в месте планируемого перехода газопровода по станциям опробования

№ станц ии	C <sub>Hg</sub> ртути г/т	Мощно сть осадка, м	Усредненная длина воздействия, м	Усредненны й объем извлекаемого осадка, м <sup>3</sup>	Вес извлекаемого осадка, т	Масса ртути в извлеченн ом осадке, г
С-73	0,69	0,05	450	425,88	681,4	470,17
С-68	2,11	0,13	900	2211,49	3538,4	7466,02
БВ-9	3,03	0,14	1500	3815,60	6105,0	18498,15
С-59	1,17	0,19	1125	4040,14	6464,2	7563,11
<b>ИТОГО:</b>			<b>3 975</b>	<b>10493,11</b>	<b>16788,98</b>	<b>33997,45</b>

Оценка возможного влияния взмучивания донного осадка на загрязнение воды была проведена с помощью модельного эксперимента, в котором были предусмотрены следующие определения ртути с консервированием аликвоты (4 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 2 мл KMnO<sub>4</sub>) без него:

- а) непосредственно после взмучивания осадка;
- б) после центрифугирования;
- в) после фильтрования.

Результаты балансового выхода ртути при различных условиях модельного эксперимента представлены в таблице 2. С учетом значительного статистического разброса выхода ртути, в зависимости от времени седиментации, в таблице приведены средние значения выхода ртути из донного осадка.

Установлено, что в процессе взмучивания донного осадка в воду переходят такие формы ртути, как слабосвязанная (предположительно физически сорбированная, определяемая после взмучивания без консервирования аликвоты) и растворимая (коллоидные формы, определяемые после центрифугирования и фильтрования с консервированием). Они представляют наибольший интерес с точки зрения биодоступности. По имеющимся данным подсчитано, что на участке будущего перехода газопровода в осадке сосредоточено более 600 г растворимых форм ртути и более 150 г слабосвязанных, по отношению к валовому содержанию. Предположительно считается, что эти формы ртути представлены ее органоминеральными комплексами.

Таблица 2

**Балансовый расчет выхода форм ртути при взмучивании донных осадков  
Братского водохранилища**

№ № проб	Осадок-вода	% выхода ртути из осадка					
		Взмучивание		Центрифугирование		Фильтрование	
		С консер в.	Без консерв.	С консер в.	Без консерв.	С консер в.	Без консерв.
<b>С-68</b>	1:40	17,56	0,73	2,30	0,045	0,79	0,01
	1:100	27,35	0,68	2,40	0,035	1,49	0,02
	1:200	35,86	0,94	3,49	0,050	1,76	0,09
	1:500	44,66	0,32	3,44	0,021	1,30	0,00
<b>Среднее по пробе</b>		<b>31,35</b>	<b>0,67</b>	<b>2,91</b>	<b>0,038</b>	<b>1,34</b>	<b>0,03</b>
<b>С-73</b>	1:40	32,24	0,38	3,45	0,020	2,47	0,00
	1:100	42,58	0,17	3,12	0,006	2,70	0,00
	1:200	54,02	0,11	3,72	0,012	3,32	0,00
	1:500	36,69	0,21	4,85	0	5,24	0,00
<b>Среднее по пробе</b>		<b>41,38</b>	<b>0,22</b>	<b>3,79</b>	<b>0,009</b>	<b>3,43</b>	<b>0,00</b>
<b>С-59</b>	1:40	29,69	0,27	1,46	0,063	0,92	0,00
	1:100	77,05	0,56	2,88	0,36	2,37	0,10
	1:200	54,63	1,49	3,79	0,075	2,07	0,00
	1:500	42,03	0,91	3,41	0,220	2,47	0,00
<b>Среднее по пробе</b>		<b>50,85</b>	<b>0,81</b>	<b>2,88</b>	<b>0,18</b>	<b>1,96</b>	<b>0,03</b>
<b>БВ-9</b>	1:40	7,42	0,17	0,71	0,018	0,30	0,01
	1:100	20,19	0,11	1,02	0,011	0,60	0,01
	1:200	16,46	0,29	1,51	0,004	0,73	0,00
	1:500	18,45	0,21	1,61	0,009	1,11	0,02
<b>Среднее по пробе</b>		<b>15,63</b>	<b>0,2</b>	<b>1,21</b>	<b>0,01</b>	<b>0,69</b>	<b>0,01</b>
<b>Среднее по всем пробам</b>		<b>34,81</b>	<b>0,47</b>	<b>2,70</b>	<b>0,06</b>	<b>1,86</b>	<b>0,02</b>

Для оценки влияния взмучивания на возможное вторичное загрязнение воды ртутью при прокладке газопровода применялась модель, при которой использовались единовременная выемка грунта объемом более 10 тыс. м<sup>3</sup> и разбавление 1:40, что в естественных условиях маловероятно. Тем не менее, имея данную модель баланса ртути и примерный ход развития событий можно, с большой долей вероятности, предвидеть наличие вторичного загрязнения воды ртутью при прокладке газопровода, принимая во внимание длительность процесса укладки

трубы (табл. 3). Расчетные данные показывают, что в худшем случае (разбавление 1:40) концентрация ртути в тот или иной период времени будет находиться на уровне ПДКрбх или незначительно превышать его.

Однако, на процесс вторичного загрязнения при взмучивании донного осадка стоит обратить внимание с точки зрения загрязнения биоты (планктон, рыба) на участках, расположенных как непосредственно в створе предполагаемых работ, так и ниже по течению, где определенное время будет присутствовать взвесь в виде локальных участков. Однозначно можно считать, что какая-то часть ртути уже в процессе выемки грунта будет тут же принимать участие в биоаккумуляции живыми организмами. Распространение «облака» или «облаков» взвеси вниз по течению может, с определенной долей вероятности, вызвать и оседание ее на жабрах рыбы, что, несомненно, приведет к аккумуляции ртути в рыбе.

Таким образом, представленная экспериментальная модель показала, что в процессе проведения газопровода по дну Братского водохранилища, вероятность риска критических ситуаций вторичного загрязнения воды не высока. Однако это не может служить показателем отсутствия загрязнения биоты, поскольку длительное время взвесь будет находиться в воде, откуда будет происходить ее сорбция и последующая аккумуляция из нее ртути живыми организмами.

Таблица 3

**Время разбавления взмученной воды до ПДКрбх ртути  
(модельное разбавление 1:40)**

Начальный объем воды во взвеси, м <sup>3</sup>	Кратность разбавления	Полученный объем воды при разбавлении, м <sup>3</sup>	Время, за которое произойдет разбавление	Концентрация слабосвязанной формы ртути в воде, мкг/л	Концентрация растворимой формы ртути в воде, мкг/л
419724,4	2	839448,8	3 мин	0,066	0,265
	4	1678897,6	6 мин	0,033	0,132
	8	3357795,2	12 мин	0,017	0,066
	16	6715590,4	24,5 мин	0,008	0,033
	32	13431180,8	49 мин	0,004	0,017
	64	26862361,6	1 ч 37 мин	-	0,008
	128	53724723,2	3 ч 14 мин	-	0,004

Автор выражает благодарность за помощь в организации работ ст.н.с. Удодову Ю.Н. и ведущим технологам Арсентьевой А.Г. и Андрулайтис Л.Д. за выполнение анализов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-05-64626 и хоз. договора № 220-ПС/05.

*Литература*

- Коваль П.В., Калмычков Г.В., Лавров С.М., Удодов Ю.Н., Файфилд Ф.В. Ртутное загрязнение бассейна водохранилищ Ангарского каскада: состояние проблемы // Тезисы докладов Международной конференции, 13-16 сентября 2000 г., Иркутск. Издание Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. Иркутск, 2000, с.50.
- Коваль П.В., Бутаков Е.В., Зеленая О.Г., Андрулайтис Л.Д., Азовский М.Г., Пастухов М.В., Удодов Ю.Н. Ртутное загрязнение Ангаро - Байкальской водной системы (информационная записка и комплект карт). ИГХ СО РАН, 2004, 16 с.
- Коваль П.В., Калмычков Г.В., Лавров С.М., Удодов Ю.Н., Бутаков Е.В., Файфилд Ф.В., Алиева В.И. Антропогенная компонента и баланс ртути в экосистеме Братского водохранилища. // ДАН. 2003, т. 388 №2, с. 225-227

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОД МЕЖГОРНОГО БАСЕЙНА ЮНЬЧЭН, СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ КИТАЙ

93

Горлушко А.С.

*Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики  
СО РАН*

Актуальность исследований связана с вопросами изучения формирования химического состава подземных вод и обоснованием их геохимических типов.

В этой связи основной целью исследований является изучение геохимии подземных вод в условиях аридного климата в связи с выявлением механизма формирования геохимических типов вод.

В гидрогеологии принято выделять химические типы подземных вод по преобладающим анионам и катионам, для чего предложены многочисленные классификации. Вместе с тем при решении многих гидрогеохимических проблем такой подход далеко не всегда устраивает. Существующие химические классификации не улавливают геохимической специфики, присущей тому или иному типу вод.

Этот существенный недостаток химических классификаций прекрасно понимал В.И. Вернадский, который рассматривал воду как минерал и подошел к её классификации с таких же позиций, как это принято в минералогии. Но эта классификация природных вод не получила должного развития из-за её некоторой громоздкости, неудачной (с позиций политики) терминологии, значительного опережения времени или еще по каким-либо причинам (Шварцев, 1996).

Также подход к выделению геохимических типов воды предложен С.Л. Шварцевым (Шварцев, 1998), который частично строится на принципах В.И. Вернадского. В основу классификации положен принцип равновесия воды с вторичными минералами. В соответствии с развиваемыми позициями, состав подземных вод есть разновидность между составом растворяемых горных пород за вычетом той части элементов, из которых образуются вторичные минералы. При этом не имеет принципиального значения тот факт, что значительным дополнительным источником элементов выступают, например, атмосферные осадки, органическое вещество, исходные морские воды и т.д.

Формирование геохимических типов вод аридных районов происходит в условиях непрерывно протекающего взаимодействия системы вода-порода при воздействии процессов испарительного концентрирования химических элементов в водах (Шварцев, 1998).

Бассейн Юньчэн расположен на юго-западе провинции Шаньси и приурочен к межгорному бассейну. Внешняя область бассейна представлена горными сооружениями, сложенными осадочно-метаморфическими и интрузивными образованиями архея и палеозоя. Внутренняя часть бассейна представляет собой крупный грабен, заполненный четвертичными отложениями. Питание подземных вод происходит за счет вертикальной инфильтрации атмосферных осадков в бассейн и бокового просачивания трещинных вод из базальтов, метаморфических пород, известняков, песчаников и глинистых сланцев, являющихся горным обрамлением бассейна, а также небольшого подземного стока из не пересыхающих летом рек и орошения. Разгрузка происходит через суммарные потери воды из почвы испарением и растительной транспирации, и забора воды. Основное направление потока подземных вод с северо-востока на юго-запад (Wang, 2004).

94



В бассейне развиты слабощелочные и щелочные воды с общей минерализацией от 0.37 до 4.2 г/л, нами было выделено 5 типов вод, и выяснено, что в бассейне Юньчэн преобладают воды  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  и  $\text{HCO}_3\text{-Na-Mg}$  состава (табл.1).

Таблица 1

**Химические типы подземных вод бассейна Юньчэн, Китай**

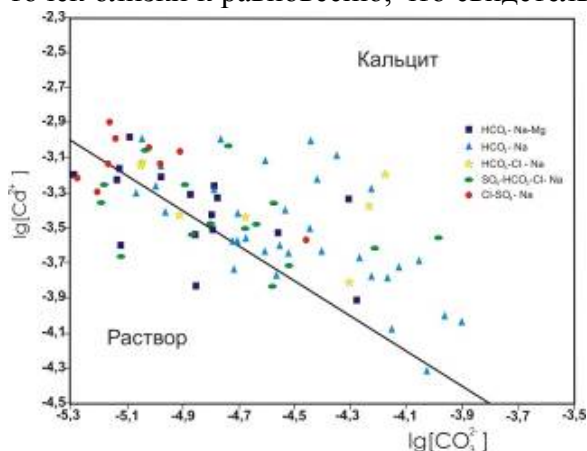
Химический тип		$\text{HCO}_3\text{-Na-Mg}$	$\text{HCO}_3\text{-Na}$	$\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$	$\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Cl-Na}$	$\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$
Число проб		17	33	7	17	10
рН		7.71	7.64	7.52	7.65	7.74
$\text{Ca}^{2+}$	мг/л	34.48	28.95	42.21	44.29	105.3
$\text{Mg}^{2+}$		51.30	27.26	42.47	67.28	119.3
$\text{Na}^+$		136.9	170.7	302.8	351.1	634.4
$\text{HCO}_3^-$		437.3	474.9	467.8	444.6	247.7
$\text{Cl}^-$		55.39	48.62	187.7	181.2	737.0
$\text{SO}_4^{2-}$		110.4	87.30	253.6	492.1	947.0
TDS		г/л	0.827	0.839	1.300	1.586

Механизм формирования состава вод может быть прослежен с позиций взаимодействия системы вода - порода. В этой связи для объяснения условий формирования химического состава вод была исследована степень насыщенности вод относительно породообразующих минералов.

Принимая во внимание, что на исследуемой территории наиболее широко распространены алюмосиликатные и карбонатные породы, играющие основную роль в обогащении подземных вод химическими элементами, исследована степень насыщенности вод относительно алюмосиликатных и карбонатных минералов.

Взаимодействие вод с минералами вмещающих пород происходит в результате процессов конгруэнтного растворения преимущественно карбонатных минералов и инконгруэнтного - алюмосиликатных минералов.

Исследования характера равновесия вод с карбонатами (рис.1.) показали, что практически все типы исследуемых вод равновесны к кальциту, и только несколько точек близки к равновесию, что свидетельствует о достижении в водах пересыщения



относительно карбоната кальция, и о возможности его осаждения из вод. Это способствует формированию содовых вод в условиях замедленного водообмена. Часть вод оказалась недонасыщена относительно карбонатов кальция и поэтому способна выщелачивать его из водовмещающих пород.

Рис.1. Диаграмма степени насыщенности вод кальцитом при 25<sup>0</sup>С с нанесением данных по составу подземных вод бассейна Юньчэн, Китай

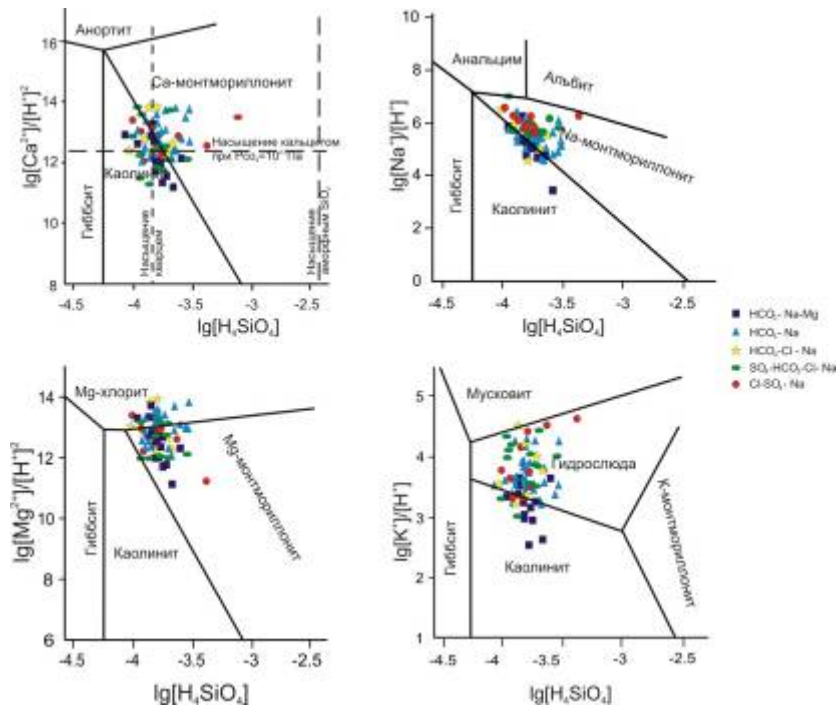


Рис.2. Диаграммы степени насыщения вод алюмосиликатными минералами при 25<sup>0</sup>С с нанесением данных по составу подземных вод бассейна Юньчэн  
 а – система  $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-CaO-SiO}_2$ , б – система  $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO}_2\text{-SiO}_2$ ,  
 в – система  $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ , г – система  $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$ .

Анализ полученного при построениях материала (рис.2.), показывает, что взаимоотношения в системе алюмосиликаты – подземные воды являются довольно сложными и носят равновесно-неравновесный характер. По результатам наших исследований воды далеки от насыщения относительно первичных алюмосиликатов (мусковит, КПШ, анортит) и все без исключения подземные воды бассейна Юньчэн равновесны с продуктами выветривания первичных алюмосиликатов – глинами (каолинитом, иллитом, монтмориллонитом).

Таким образом, проведенные исследования позволяют согласно классификации С.Л. Шварцева выделить следующие геохимические типы вод:

- алюминиево-кремнистый (к данному типу отнесены воды района, находящиеся в равновесии с каолинитом);
- кремнисто-кальциево-магниевый (к данному типу отнесены воды района, находящиеся в равновесии с минералами группы монтмориллонитов);
- щелочной карбонатно-кальциевый (содовый) (к данному типу отнесены воды района, находящиеся в равновесии с кальцитом).

В заключение, хотелось бы отметить, что на данной территории преобладают кремнисто-кальциево-магниевый (рис.2) и щелочной карбонатно-кальциевый (рис.1) геохимические типы вод.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 06-05-64233 и НШ 9542.2006.5).*

#### Литература

Шварцев С.Л. Общая гидрогеология. М.: Недра, 1996. - 425с.  
 Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. Изд.2<sup>е</sup> испр.и доп. М.: Недра, 1998. - 367с.  
 Guo H., Wang Y. Hydrogeochemical processes in shallow quaternary aquifers from the northern part of the Datong basin, China//Appl.Geochem, 2004, №1, p.19-27.

## БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ЦИНКА В РАЙОНЕ ШЕРЛОВОГОРСКОГО ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА

Гудкова О.В.

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита*

Изучение биогеохимических потоков рудных элементов в трофических цепях системы: геологический субстрат → кора выветривания → почвы → растения относится к важнейшим проблемам экологической геохимии. Особое геоэкологическое значение имеет познание поведения токсичных элементов в горнорудных районах, где процессы техногенного воздействия на природные ландшафты вызывают существенные изменения в них. Антропогенное воздействие в этих районах проявляется в образовании экосистем природных, техногенных, природно-техногенных и геотехногенных ландшафтов.

Типичным представителем такого комплекса экосистем является Шерловогорский горно-промышленный район (рис. 1) (Геологические исследования..., 1999).

Здесь находится крупная рудно-магматическая система, включающая: Шерловогорское грейзеновое бериллий-олово висмут-вольфрамовое месторождение и связанные с ним россыпи, в настоящее время почти отработанные, турмалин-сульфидно-касситеритовое месторождение сопки Большой, отработывавшееся до 1993 года, и олово-полиметаллическое месторождение Восточное поле (Yurgenson e.a., 2003).



Рис 1. Шерловогорский горнорудный район.

На территории рудного района находятся склады горных пород вскрыши и подготовленных к переработке руд, нерекультивированный карьер с водоемом кислых вод и обезвоженное хвостохранилище. С этой системой связано формирование как природных, так и техногенных и геотехногенных геохимических аномалий цинка, свинца, кадмия, мышьяка, олова, бериллия, висмута, меди и других токсикантов.

Не затронутая антропогенным влиянием часть территории Шерловогорского горно-промышленного района представляет собою особую естественную природную среду, где произрастают лекарственные растения: полынь Гмелина (*Artemisia gmelinii*), полынь холодная (*Artemisia frigida*), дендрантема Завадского (*Dendranthemum zawadskii*), горец узколистный (*Polygonum angustifolium* Pallas) и многие другие, пищевые: боярышник кроваво-красный (*Crataegus sanguinea* Pall) а также кормовые и декоративные. На техногенных и геотехногенных ландшафтах (отвалы горных пород и склады руд, карьеры, хвостохранилище) развиваются растения-пионеры (полынь Гмелина, кипрей, тополь душистый и др.). Эти

особенности территории Шерловогорского горно-промышленного района позволили выбрать его в качестве базового для изучения биогеохимических потоков токсических химических элементов в природно-техногенных и геотехногенных системах. Исследования проводятся научно-образовательной лабораторией Минералогии и геохимии ландшафта ИПРЭК СО РАН и ЗабГГПУ с 2001 года. Некоторые результаты даны нами ранее (Юргенсон и др., 2005).

В предлагаемой работе приведены результаты изучения поведения цинка в растениях. Распределение цинка в земной коре, почвах и растениях дано в табл.1.

Таблица 1

**Содержание Zn в почве и растениях по обобщенным данным, мг/кг.**

Содержание Zn в земной коре	Кларк (по Виноградову)	83
Содержание Zn в почве.	Госкомприрода СССР, № 02-2333 от 10.12.90) валовое содержание	100
	По данным ВОЗ и РФ подвижные формы	23
	По А.Кабата – Пендиас.	250 - 400
	По нашим данным (среднее по участкам)	432
	Содержание Zn в почвогрунте хвостохранилища (по нашим данным)	2950
Содержание Zn в растениях.	Пределы колебаний в незагрязненных территориях	1,2 - 73
	Пределы варьирования в степной растительности Забайкалья (по Убугунову В.Л. и др.)	7,8 - 41,3
	Токсичная концентрация в листьях (по Кабата-Пендиас)	100 - 400
	Средние содержания в растениях хвостохранилища (по нашим данным)	1263,84
	Средние содержания в растениях природных аномалий (по нашим данным)	81,55

Распределение цинка в различных органах растений, произрастающих на различных участках Шерловогорского горно-промышленного района представлено в табл.2.

Таблица 2

**Концентрации цинка в органах некоторых растений.**

Орган растения	Участок взятия пробы, вид растения	Содержание цинка, мг/кг
Лист	Хвостохранилище (тополь)	2803,200
Стебель		635,380
Корень		352,940
Цветы и семена	Жила Новая (полынь Гмелина)	207,300
Листья		555,530
Плоды		56,320
Листья	Мелехинская (боярышник кроваво- красный)	74,701
Лист		127,452
Стебель		58,200
Корень	Поднебесных (горец узколистый)	91,432

Цинк входит в состав разнообразных биокатализаторов и регуляторов важнейших физиологических процессов. Цинк избирательно поглощается растениями и животными, концентрируется в органах размножения, участвует в

биогеохимических процессах белкового, углеводного и жирового обмена веществ (Алекеенко, 1992).

Большинство видов растений обладают высокой толерантностью к его избытку в почвах. Однако же при избыточном поступлении в растения снижается усвоение меди и железа, и проявляются симптомы их недостаточности (Убугунов, 2004).

Содержание цинка в почвах хвостохранилища превышает ПДК в три раза. За счет того, что он легко входит в состав, как минералов, так и органических компонентов почвы, наблюдается его аккумуляция в поверхностном слое. Считается, что цинк в почвах, чаще, нежели другие ТМ, находится в растворимых формах, доступных растениям. По имеющимся данным потребление его линейно возрастает с повышением концентрации в питающем растворе. По опубликованным данным цинк концентрируется в хлоропластах, накапливается в жидкостях, заполняющих вакуоли, и в клеточных мембранах (Кабата – Пендиас А., Пендиас Х, 1989). Повышенное содержание цинка в почве хвостохранилища (2950 мг/кг) привело к его накоплению в листьях тополя до 2803 мг/кг.

### Литература

- Алекеенко В.А., Алешукин Л.В., Беспалько Л.Е. и др. Цинк и кадмий в окружающей среде– М.: Наука 1992. – 240 с.
- Геологические исследования и горно-промышленный комплекс Забайкалья/ Г.А. Юргенсон, В.С. Четкин, В.М. Асосков и др.–Новосибирск: Наука, 1999.– 574 с.
- Кабата – Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с., ил.
- Убугунов В.Л., Кашин В.К. Тяжелые металлы в садово-огородных почвах и растениях г. Улан-Удэ. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2004. – 128 с.
- Юргенсон Г.А., Гудкова О.В., Солодухина М.А., Горячкина А.Г., Филленко Р.А., Тартынская Т.В. Биогеохимические особенности растений Шерловгорского горнорудного района //Проблемы геологической и минерогенетической корреляции в сопредельных территориях России, Китая и Монголии: Тр. VI международного симпозиума по геологической и минерогенетической корреляции в сопредельных районах России, Китая и Монголии и Чтений памяти акад. С.С. Смирнова: 11-15 октября 2005 г., Чита, Россия. –Улан-Удэ:Изд-во БНЦ СО РАН. – С. 215-222
- Yurgenson G.A., Goyachkina A.G., Solodukhina M.A., Frolov A.I. The Sherlovogorsk Ore-Magmatic System and Its Mineral Resources.// Proceedings for the 5<sup>th</sup> International Symposium on Geological and Mineragenetic correlation in the Contiguous Regions of China, Russia and Mongolia. Changchun, China Oct.8 –10, 2003. – Changchun: International Centre for Geoscientific Research and Education in Northeast Asia, Jilin University, 2003. – P.18-21.

## РТУТНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ И ОЦЕНКА РИСКА УПОТРЕБЛЕНИЯ В ПИЩУ РЫБ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

**Кижватова Е.В., Рязанцева О.С.**  
*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Проблема ртутного загрязнения естественных и искусственных водоемов чрезвычайно актуальна и в наши дни. Причем, наряду с естественными процессами поступления ртути в водную среду, значительную роль играет техногенная эмиссия этого поллютанта.

Ртутное загрязнение вод Приангарья связано, прежде всего, с деятельностью комбинатов «Усольехимпром» и «Саянскхимпласт», производивших хлор и каустическую соду ртутным методом. Длительное и масштабное поступление техногенной ртути в Братское водохранилище привело к значительному увеличению ее содержания в абиотических и биотических компонентах водоема. Рыбы, замыкающие трофические цепи экосистемы Братского водохранилища, способны по сравнению с другими гидробионтами накапливать в своих органах и тканях наибольшие концентрации ртути. Примерно 90-97% от общего содержания ртути в мышцах и печени рыб находится в высокотоксичной метилированной форме (Luccotte et al., 1999). Таким образом, рыба является основным источником поступления метилртути в организм человека. Это подтверждает анализ показателей здоровья населения прилегающих к Братскому водохранилищу городов и поселков, проведенный в 1997-2004 гг (Ефимова и др., 2004). Результаты этих исследований свидетельствуют о том, что основная опасность ртутной интоксикации связана с употреблением в пищу местной рыбы. Причем, большая часть опрошенных употребляют рыбу 4-5 раз в неделю и свыше 200 г в сутки. У обследованных различных половозрастных групп населения Усольского, Балаганского и Осинского районов были выявлены очевидные симптоматическими признаки отравления метилртутью: нарушения болевой и температурной чувствительности, судороги верхних и нижних конечностей, нейроциркуляторные дистонии (у 64,3%), выявлен тремор верхних конечностей при движении (у 24%), ослабление кратковременной и долговременной памяти отмечено у 60-89,3%, снижение способности к логическому мышлению и абстрагированию ( $82,7 \pm 13,3\%$ ). У жителей населенных пунктов, не входящих в зону риска, данные признаки встречаются значительно реже и не носят комплексного характера. Проведенные наблюдения были подтверждены анализом ртути в биосубстратах населения (Ефимова и др., 2004).

Для определения ртутного загрязнения рыбы и оценки риска ее употребления местным населением, в июле 2006 г. нами были проведены полевые сборы ихтиологического материала в Ангарской (наиболее загрязненной) части Братского водохранилища. Отбор проб производился на 4 станциях, находящихся на разном удалении от предприятия Усольехимпром»: 1,5 км ниже «Усольехимпром», напротив порта Свирск, о. Осинский и зал. Талькино. Для анализа была отобрана мышечная ткань доминирующих видов рыб, наиболее часто употребляемых в пищу местным населением: окуня (54 пробы), плотвы (51 проба) и карася (30 проб). В качестве фоновых были взяты пробы мышечной ткани аналогичных видов рыб (38 проб) из Иркутского водохранилища. Ртуть в образцах определялась атомно-абсорбционным методом холодного пара на ртутном анализаторе РА-915+.

В результате проведенных исследований нами были получены данные, свидетельствующие о значительном ртутном загрязнении рыб Братского

водохранилища. Превышение предельно допустимые концентрации ртути (ПДК) по ртути было зафиксировано у 40 – 90% проанализированных окуней (хищный вид – ПДК 0,5 мг/кг) и у 2 – 64 % карасей и плотвы (мирные виды – ПДК 0,3 мг/кг). Наиболее высокие содержания ртути были отмечены в мышечной ткани рыб, отловленных вблизи городов – Усолье-Сибирское и Свирск (1,5 и 40 км от предприятия «Усольехимпром»). Здесь максимальные концентрации ртути в мышцах окуня достигали 2,66 мг/кг, карася – 1,03 мг/кг, плотвы - 3,28 мг/кг, что превышает ПДК в 5,3, 3,4 и 11 раз соответственно. Средние концентрации ртути в мышцах рыб из обследованных районов Ангарской части Братского водохранилища в большинстве случаев также превышали ПДК и были в 2,75-35 раз выше, чем у тех же видов из фонового Иркутского водохранилища.

Полученные результаты говорят о крайне неблагоприятной экологической обстановке в Братском водохранилище, а как следствие, опасности употребления загрязненной ртутью рыбы местным населением. В соответствии требованиям Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ), безопасное индивидуальное суточное поглощение ртути для человека весом 70 кг составляет 30 мкг (Кузубова и др., 2000). Поэтому риск отравления ртутью для жителей прилегающих к Братскому водохранилищу районов весьма велик. Исходя из полученных данных по содержанию ртути в мышечной ткани, нами было рассчитано количество рыбы, допустимое для ежедневного употребления в пищу населением исследованных районов, согласно рекомендациям ВОЗ (табл. 1.)

Таблица 1

**Средние содержание ртути (мг/кг сырой массы) и количество рыбы допустимое для ежедневного употребления (граммы) в Братском и Иркутском водохранилищах**

Место отбора проб	Параметры	Виды рыб			Блилежащие города и поселки
		Окунь	Плотва	Карась	
1,5 км ниже «Усольехимпром»	Содержание Hg, мг/кг	<b>0,67 (3)*</b>	<b>0,7 (10)</b>	-	Усолье-Сибирское
	Допустимая норма употребления рыбы, г/сутки	50	50	-	
40 км ниже «Усольехимпром» (г. Свирск)	Содержание Hg, мг/кг	<b>1,4 (10)</b>	0,29 (10)	0,11 (6)	Свирск, Каменка, Зерновое
	Допустимая норма употребления рыбы, г/сутки	25	110	275	
80 км ниже «Усольехимпром» (о. Осинский)	Содержание Hg, мг/кг	<b>0,55 (10)</b>	0,23 (10)	0,11 (10)	Рассвет, Усть-Алтан, Хадахан
	Допустимая норма употребления рыбы, г/сутки	60	135	275	
130 км ниже «Усольехимпром» (зал. Талькино)	Содержание Hg, мг/кг	<b>0,51 (16)</b>	0,11 (6)	<b>0,38 (14)</b>	Молька, Коновалово, Ташлыкова
	Допустимая норма употребления рыбы, г/сутки	60	275	85	
Иркутское Водохранилище (зал. Курма)	Содержание Hg, мг/кг	0,04 (15)	0,02 (15)	0,04 (8)	Иркутск, Бурдаковка, Патроны
	Допустимая норма употребления рыбы, г/сутки	750	1500	750	

\* Средние значения Hg, в скобках количество проанализированных рыб; Жирным шрифтом выделены средние значения, превышающие ПДК; ПДК Hg для хищных рыб – 0,5 мг/кг; для мирных рыб – 0,3 мг/кг. Допустимые нормы употребления рыбы рассчитаны при средней доле метилртути от общей ртути 95%.

Как видно из приведенных данных и расчетов, наибольшему риску употребления местной рыбы в пищу подвержены жители г. Усолья-Сибирского, г. Свирска, пос. Каменка, пос. Зерновое и других близлежащих населенных пунктов. Практически без ограничений по ртути можно употреблять рыбу из Иркутского водохранилища.

Однако все расчеты допустимых норм употребления рыбы проводятся на сырой вес. Но человек достаточно редко употребляет сырую рыбу в пищу. Поэтому мы провели серию экспериментальных исследований, задачей которых было определение влияния традиционных способов приготовления рыбы на содержание в ней ртути. Полученные в результате эксперимента данные указывают на то, что существенного влияния кулинарная обработка (варка, жарка, вяление) на содержание ртути в рыбе не оказывает. В пересчете на сырой вес, уровни ртути для обработанных и необработанных образцов остались примерно одинаковыми (расхождение в результатах не превышает ошибки определения). Если же не учитывать уменьшение массы образца вследствие испарения воды и вываривания белка в раствор, то концентрация ртути для обработанного образца значительно увеличивается в зависимости от типа кулинарной обработки (табл. 2., 3.).

Таблица 2

**Влияние варки и жарки на содержание ртути в мышечной ткани рыб**

Образец	Hg, мг/кг			Образец	Hg, мг/кг		
	Сырая	Вареная	Вареная*		Сырая	Жареная	Жареная*
Окунь 1	1,491	2,204	1,504	Окунь 7	0,478	0,863	0,436
Окунь 2	1,030	1,125	0,900	Окунь 8	0,431	0,430	0,280
Окунь 3	0,878	1,257	0,955	Окунь 9	0,414	1,054	0,664
Окунь 4	0,790	0,953	0,629	Окунь 10	0,636	2,110	1,120
Окунь 5	0,502	0,680	0,482	Окунь 11	0,723	1,156	0,578
Окунь 6	0,710	1,008	0,736	Окунь 12	0,500	0,781	0,476

\*С учетом уменьшения массы

Таблица 3

**Влияние вяления на содержание ртути в рыбе**

Образец	Hg, мг/кг			Образец	Hg, мг/кг		
	Сырая	Вяленая	Вяленая*		Сырая	Вяленая	Вяленая*
Плотва 1	0,375	1,730	0,588	Карась 2	0,532	2,125	0,659
Плотва 2	1,071	2,535	0,760	Окунь 13	0,778	3,675	0,992
Карась 1	0,431	1,990	0,677	Окунь 14	1,533	6,000	2,100

\*С учетом уменьшения массы

Следовательно, наиболее опасным для здоровья человека является употребление в пищу вяленой рыбы, т. к. в этом случае происходит наибольшее уменьшение массы образца, далее следует жареная рыба и затем вареная. Следует отметить, что концентрация ртути в бульоне была незначительной. А при измельчении сырого образца рыбы и длительном вываривании (30 мин), концентрации ртути уменьшались вдвое.

Таким образом, проблема ртутного загрязнения рыб Братского водохранилища стоит достаточно остро и в наши дни. Для предотвращения чрезвычайных ситуаций, связанных с возможным ртутным отравлением местного населения прибрежных районов, употребляющего в пищу рыбу из Братского водохранилища, необходимы систематические мониторинговые исследования.

Авторы выражают благодарность научному сотруднику М.В. Пастухову за помощь в организации работ.

*Литература*

- Ефимова Н.В., Маторова Н.И., Коваль П.В., Андрулайтис Л.Д., Удодов Ю.Н. Опасность ртутного загрязнения и принципы здорового, безопасного питания на территориях с повышенной ртутной нагрузкой (Приангарье). Иркутск: РИО ГУ НЦ ЗВХ ВСНЦ СО РАМН, 2004. 48 с.
- Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Метилртуть в окружающей среде: распространение, образование в природе, методы определения. Новосибирск: Наука, 2000. 82 с.
- Lucotte M., Schetagne R., Thérien N., Langlois C., Tremblay A. (Eds.) Mercury in the Biogeochemical Cycle: Berlin Heidelberg, 1999. 334 p.



## ГЕОХИМИЯ БОРИСОВСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

Копылова Ю.Г., Лепокурова О.Е., Токаренко О.Г.


Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН,  
Томск

Западная Сибирь является не только основным нефтегазоносным регионом России, но также необычайно богата минеральными водами различных типов. Многочисленные их проявления отмечены в Кемеровской области, районе Кузбасса - крупнейшего топливно-энергетического региона, удаленного от основных курортных регионов России. В связи с этим минеральные воды здесь имеют исключительно важное научно-практическое значение.

К минеральным водам без специфических компонентов и свойств или к



Рис. 1 Схематическая карта

 Борисовское месторождение минеральных вод

водам, действие которых определяется ионным составом и величиной минерализации, согласно классификации В. В. Иванова и Г. А. Невраева (1964), относится Борисовское месторождение минеральных вод. Административно оно принадлежит Крапивинскому району Кемеровской области в 1,5 км от северо-восточной окраины с. Борисово (рис.1). Месторождение было открыто в 50-ых гг в ходе геологоразведочных работ. С тех пор Борисовская минеральная вода стала одной из востребованных в регионе. По своему составу минеральная вода отнесена к лечебно-столовым водам, аналогичная по своим лечебным качествам северокавказским водам "Ессентуки".

В данной работе использованы результаты работы полевых наблюдений авторов в составе экспедиций 2004 г, организованных Томским филиалом Института геологии нефти и газа СО РАН. Полевые работы заключались в непосредственных измерениях на устье скважины №11бис быстроизменяющихся компонентов (t, pH, CO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и др.), отборе и консервации проб воды для последующего их изучения в Аналитическом центре «Вода» Томского политехнического университета. Для определения полного химического анализа были привлечены традиционные методы, также методы спектрального, атомно - абсорбционного анализа, инверсионной амперометрии и др. Химический состав газов был определен хроматографическим методом с использованием прибора «Кристалл 2000М». Изотопные анализы углерода выполнялись в лаборатории изотопных методов ТО СНИИГГиМС двухлучевым методом на модернизированном измерительном комплексе на базе масс-спектрометра МИ-1201В.

В гидрогеологическом отношении месторождение приурочено к центральной части Кузнецкого межгорного адартезианского бассейна (Гидрогеология СССР, 1972). Как правило, развитие высоко насыщенных метаном вод в регионе отмечается

в сводах антиклинальных структур, где породы повышено трещиноваты. Именно к такой структуре (Борисовская антиклиналь) приурочено месторождение. Здесь же отмечается свободная газовая залежь метана (Рогов, Попов, 1985). В 1973-77 гг. непосредственно в районе месторождения пробурено и опробовано 11 гидрогеологических скважин, вскрывших верхнепермские отложения на глубину до 700 м. Основные ресурсы подземных вод связаны с зоной региональной гипергенной трещиноватости и сосредоточены на глубине до 200 м. Слагающие породы достаточно древние терригенные образования, представленные песчано-глинистыми угленосными отложениями верхнепермского возраста.

Как показали исследования, минеральная вода в скважине №11бис по химическому составу является (табл. 1, 2) холодной (11°С на устье) слабосолоноватой (2.9 г/л) метановой (60%) гидрокарбонатной натриево-кальциевой по составу с щелочной реакцией водной среды (8.2). В Кузбассе такие метановые щелочные содовые воды типичны и распространены обычно на глубине 0,3 – 1,2 км. Это инфильтрационные воды зоны замедленного водообмена. Воды бессульфатные (1.3 мг/л). Наличие повышенных концентраций хлора (92 мг/л) объясняется процессами испарительной концентрации (Шварцев, Домрочева и др., 2006).

Таблица 1

**Химический состав Борисовских минеральных вод из скв. 11бис, мг/л**

Компонент	Ед.изм.	Содержание	Компонент	Ед.изм.	Содержание
t	°С	11.3	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	"	1.16
pH	-	8.2	Σ	"	2875
Fe <sub>общ</sub>	мг/л	1.7	Si	"	3.6
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	"	54	F	"	3.5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	2013	Li	"	1.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	"	1.3	Sr	"	3.0
Cl <sup>-</sup>	"	92	Mn	"	0.15
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	"	0.003	Al	"	0.25
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	4.24	Hg	мкг/л	0.92
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	"	0.48	As	"	0.127
Ca <sup>2+</sup>	"	2.0	Zn	"	2.79
Mg <sup>2+</sup>	"	0.6	Cd	"	0.019
Na <sup>+</sup>	"	862	Pb	"	23.6
K <sup>+</sup>	"	1.3	Cu	"	1.54

Таблица 2

**Газовый состав минеральных вод**

Газонасыщенность, г/л	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
2.2	60.06	32.53	4.93	1.77	0.67	0.04

Район Борисовского месторождения относится к провинции азотных, азотно-метановых и метановых вод артезианских бассейнов. По данным газового состава скважины №11бис минеральные воды являются азотно-метановыми (33 и 60% соответственно). В незначительных количествах содержится кислород и углекислый газ.

Кроме всего прочего, воды содержат следующие элементы: кремнезём — 7.7, железо -1.7, фтор - 3.5, литий – 1.0, стронций - 3.0, марганец, мышьяк, ртуть, медь, свинец, цинк - 0.0001-0.15 мг/л.

Геохимическая аномалия месторождения связана с зоной тектонической трещиноватости, тяготеющей к глубинному разлому, в пределах которого и сформировались минеральные воды. На это указывают и данные изотопного анализа углерода (табл. 3).

Таблица 3

**Изотопный состав водорастворенного углерода**

$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$		
$\text{HCO}_3^-$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$
-4.1	-40.6	-3.9

Как видно из таблицы 3, гидрокарбонат-ион и уголекислота Борисовской минеральной воды значительно обогащены тяжелыми изотопами углерода до значений  $\delta^{13}\text{C} = -4.1$  и  $-3,9\text{‰}$  соответственно, что указывает на эндогенный источник  $\text{CO}_2$ . В то время как в образовании типичных содовых вод региона участвует хоть и изотопно тяжелая, но биохимическая уголекислота (Петрова, 2005), образованная в результате разложения угля. Метан подземных вод исследуемого района, судя по изотопному составу ( $\delta^{13}\text{C} -40.6\text{‰}$ ), генетически связан с углями средней стадии метаморфизма. Значительно облегченный изотопный состав объясняется тем обстоятельством, что при фракционировании изотопов углерода: более легкие концентрируются в метане, более тяжелые – в уголекислом газе (Галимов, 1968).

Таким образом, благодаря особенностям геологического и гидрогеологического строения, в формировании Борисовского месторождения минеральных вод участвуют подземные воды двух генетических типов. Содовые инфильтрационные воды зоны замедленного водообмена смешиваются с водами, скорее всего хлоридными, поступающими с более глубоких горизонтов зоны весьма замедленного водообмена. Отсюда и наличие хлора в водах и особенности микрокомпонентного состава.

*Литература*

Гидрогеология СССР. Кемеровская область и Алтайский край. Т. XVII. М.:Недра, 1972.  
 Рогов Г.М., Попов В.К. Гидрогеология и катагенез пород Кузбасса. Томск: ТУ, 1985, 191 с.  
 Шварцев С.Л., Хрюкин В. Т., Домрочева Е. В. и др. Гидрогеология Ерунаковского района в связи с проблемой добычи угольного метана // Геология и геофизика, 2006, №7. – С.882-891.  
 Петрова О.Е. Особенности изотопного состава углерода в подземных водах юга Кузбасса // Труды 9-го Международного научного симпозиума «Проблемы геологии и освоения недр».-Томск: Изд. НТЛ, 2005, с. 249-251  
 Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. – М.: Недрa, 1968. - 226 с.

## РТУТЬ В ПОЧВАХ ПРИУСТЬЕВОВОГО УЧАСТКА МЕЖДУРЕЧЬЯ р. БЕЛОЙ И БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

**Корбатова Л.С., Бутаков Е.В.**  
*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Ртутное загрязнение является одной из наиболее острых экологических проблем бассейна Братского водохранилища (БВ), в силу чего, Иркутская область “лидирует” в Сибири по масштабам загрязнения окружающей среды ртутью, составлявшего в конце 20-ого века около четверти всей эмиссии техногенной ртути региона (Ягольницер и др., 1995). За 28 лет использования ртутных электролизеров на Усольском химкомбинате потери ртути при эксплуатации составили около 1700 тонн, из которых 530 - механические (Гайдуков, 2000; Коваль и др., 2000). Из-за обострения экологической ситуации в бассейне БВ, в 1998 году цех ртутного электролиза был закрыт, но многие аспекты ртутного загрязнения региона до сих пор остаются невыясненными. Особенно это касается территории промплощадки Усольского химкомбината и прилегающей к ней территории. Институт геохимии СО РАН проблемой ртутного загрязнения окружающей среды Приангарья занимается с начала 90-х годов прошлого века. Последние данные по ртутному загрязнению почв Усольской промзоны и междуречья р. Белой и БВ были получены в период закрытия цеха ртутного электролиза (Коваль и др., 2000; Седых и др., 2000).

В 2006 г. проведена почвенно-геохимическая съемка территории с плотностью отбора 2 пункта на 1 км<sup>2</sup>, выполненная с использованием генетического принципа при котором проводилось параллельное опробование двух горизонтов: гумусового “А” и иллювиально-гумусного горизонта “В”. Площадь исследований (≈50 км<sup>2</sup>) приурочена к надпойменным террасам р. Ангары, а с южной стороны ограничивается городской чертой. Орографический уклон развит в направлении БВ и р. Белой. Для прослеживания латеральной миграции ртути было заложено 6 профилей опробования ориентированные по направлениям уклона местности. На каждом пройдено по 3 полнопрофильных разреза почв с целью выяснения особенностей вертикальной миграции элементов. Основная часть площади исследований характеризуется распространением дерновых лесных почв - Д<sub>л</sub>, в незначительном сочетании с дерново-подзолистыми почвами, а серые лесные почвы - С<sub>л</sub>, простираются параллельно левому борту Братского водохранилища полосой шириной 1 - 1,7 км.

Результаты почвенного опробования показали, что в целом концентрация ртути в почвах территории, прилегающей к промплощадке химкомбината значительно ниже, чем на самой промплощадке и ни в одной точке не превышает значения ПДК (2,1 мг/кг) для почв (табл.1).

*Таблица 1*

**Содержание ртути в почвенных пробах, мг/кг**

Параметры	Тип почвы/ горизонт					
	Дерновая лесная (Д <sub>л</sub> )		Серая лесная (С <sub>л</sub> )			
			Ненарушенные		Пахотные	
	“А”	“В”	“А”	“В”	“А”	“В”
Число проб	61	72	23	23	18	22
Минимум	0,002	0,002	0,002	0,004	0,003	0,002
Максимум	0,24	0,06	0,39	0,10	0,02	0,02
Среднее	0,04	0,007	0,06	0,015	0,013	0,007

По полученным данным построены площадные карты распределения содержания Hg м-ба 1:25 000 в генетических горизонтах “А” и “В”. По степени ртутного загрязнения на исследованной территории выделяются два основных участка. Первый, “фоновый” приурочен к северной части площади, примыкающей к долине р. Белой. Здесь отмечается лишь локальное повышение содержания ртути в горизонте “А” - 0,042 - 0,073 мг/кг, связанное с аномалиями Hg в прилегающих болотах и озерах; “репером” техногенного генезиса ртути в водной среде служит их хлоридно-натриевый состав вод. Второй участок, “импактный”, приурочен к восточной части Усольской промзоны, на которой располагаются шламонакопители, дренажная канава, полигоны бытовых и токсичных отходов, очистные сооружения химкомбината, рассолопромысел и другие производственные объекты. Установлено, что среднее содержание ртути в почвах этого участка незначительно превышает фоновые значения. Максимальные значения содержания ртути существенно превышают местный фон для исследуемых горизонтов почв, но не выходят за рамки предельно допустимых значений (ПДК почв – 2,1 мг/кг) (табл. 2). Единичные экстремально высокие содержания ртути отмечаются на станции опробования, которая располагается вблизи дороги, что вызвано скорее всего ее “механической” миграцией.

Таблица 2

Среднее содержание ртути в почвенных горизонтах, мг/кг			
Тип почвы	Горизонт	Зонирование	
		импактная	фоновая
Дерновая лесная (Д <sub>л</sub> )	“А”	0,170	0,012
	“В”	0,009	0,007
Серая лесная (С <sub>л</sub> )	“А”	0,060	0,013
	“В”	0,008	0,008
Пахотная (С <sub>л</sub> )	“А”	-	0,012
	“В”	-	0,007

В целом, использование генетического подхода в опробовании почв позволило выявить закономерности распределения ртути на исследуемой территории. Установлено, что распространение ртути по площади промзоны происходит в большей степени в почвенном горизонте “А” за счет поверхностного бокового стока в БВ. Внутрипочвенного стока ртути в горизонте “В” на территории промзоны практически не выявлено. Единичные, небольшие по площади и содержанию, локальные аномалии ртути в горизонте “В” приурочены к участкам, расположенным ниже шламохранилища химкомбината и обусловлены контактом почв, с дренирующимися из них водными потоками.

На участках развития аномалий ртути, повышенным содержанием металла в горизонтах характеризуются серые лесные почвы, которые располагаются на территории промзоны, несколько ниже среднее содержание ртути в дерновых лесных почвах, которые менее гумусированные. Анализ распределения ртути в полнопрофильных почвенных разрезах показывает уменьшение концентрации ртути с глубиной. Среди типов почв распределения ртути в почвенном профиле преобладает тип с максимумом в верхнем, гумусовом горизонте “А”. Незначительное повышение содержания ртути в нижележащих горизонтах - “В”, отмечается на станциях, которые располагаются на участках повышенной влажности (вблизи болот, озер и шламохранилищ) и имеют антропогенный характер, что контролируется хлоридным натриевым составом этих водоемов.

Сравнение характера и морфологии распространения ртути по территории Усольской промзоны и прилегающей территории с данными предыдущих

исследований (1998-01 г.г.) позволяют сделать вывод, что характер, расположение и площади аномалий в гумусовом горизонте “А” почв находятся почти на прежнем уровне. Прежний, более высокий уровень концентрации Hg, объясняется отбором в пробы более гумусированного материала из дернового слоя.

Корреляционный анализ, проведенный по данным опробования полнопрофильных разрезов, показывает, что накопление ртути в гумусовых горизонтах связано с органическим веществом почв и серой (табл. 3). Отрицательная корреляция ртути с основными минералообразующими компонентами свидетельствует о техногенном происхождении ртути, а также серы, с которой отмечается высокий коэффициент корреляции. В нижележащих горизонтах почв, при отсутствии органического вещества, отмечается положительная корреляция ртути с железом и марганцем, что показывает высокую сорбционную способность окислов и гидроокислов этих металлов. Наличие высокосвязанной корреляции ртути с элементами группы железа, по-видимому, обуславливается этими же причинами.

Таблица 3

**Коэффициент корреляция ртути с основными компонентами почв**  
(N=14,  $r_{0,05} \geq 0,53$ )

Сорг	Cu	Co	V	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O	MnO	MgO	CaO	S
Гумусовые горизонты										
<b>0,92</b>	<b>0,55</b>	-0,05	-0,28	<b>-0,68</b>	<b>-0,58</b>	-0,25	-0,04	-0,39	0,02	<b>0,76</b>
Элювиально-иллювиальные горизонты										
-0,21	<b>0,87</b>	<b>0,68</b>	<b>0,66</b>	-0,49	0,15	<b>0,70</b>	<b>0,63</b>	0,35	0,33	0,00

Авторы выражают благодарность ведущему технологу Р.Х. Зарипову за помощь в организации работ.

*Литература*

- Гайдуков Н.В. Результаты и перспективы работ по снижению ртутного загрязнения Братского водохранилища и промплощадки ОАО “Усольхимпром”. //Проблемы ртутного загрязнения природных и искусственных водоемов, способы его предотвращения и ликвидации. Иркутск, ИГХ СО РАН, 2000, с. 21.
- Коваль П.В., Зарипов Р.Х., Калмычков Г.В. и др. Ртутное загрязнение Братского водохранилища (Путеводитель геоэкологической экскурсии). Иркутск, ИГХ СО РАН, 2000. 41 с.
- Седых Е.С., Лавров С.М., Коваль П.В. и др. //Проблемы ртутного загрязнения природных и искусственных водоемов, способы его предотвращения и ликвидации. Иркутск, ИГХ СО РАН, 2000, с.90.
- Ягольницер М.А., Соколов В.М., Оболенский А.А. и др. //Химия в интересах устойчивого развития. 1995, т. 3, № 1, с. 23-35.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ НА АДсорбЦИЮ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ФОСФОРА НА ОСАДКАХ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Лихошвай Ал.В., Ханаева Т.А., Земская Т.И.  
Лимнологический институт СО РАН, Иркутск

Ранее было показано, что неорганический фосфор в условиях озера Байкал адсорбируется на гидроксидной плёнке железа и, таким образом, захоранивается в осадке. Однако механизм адсорбции фосфора является обратимым (Лихошвай и др., 2006). Поскольку фосфор – это один из важнейших биогенных элементов, необходимый всем живым существам и микроорганизмам в частности, мы попытались изучить влияние последних на адсорбцию фосфора в осадках озера Байкал.

Мы предположили, что фосфор в осадках может связываться в виде ДНК микроорганизмов. Поэтому в осадках из двух районов озера Байкал нами была определена общая численность микробных клеток (ОЧМК) на стёклах и мембранных фильтрах с размером пор 0,2 мкм, с использованием эпифлуоресцентного микроскопа при увеличении 3700. Для детекции живых клеток микроорганизмов использовали флуорохромный краситель ДАФИ (4,6-диамидино-2-фенилиндол) (Белькова и др., 2003). Подсчет микроорганизмов проводился в 10-15 полях зрения с использованием разработанной в Лимнологическом институте программы Image Test (Дроздов и др., 2006). Расчет ОЧМК проводили в соответствии с методикой Романенко (Романенко, Кузнецов, 1974).

В ходе работы была определена общая численность микробных клеток в 7 горизонтах байкальского осадка (0-1 см, 2-3 см, 4-5 см, 6-7 см, 10-11, 15-16 см, 20-21 см), отобранного в южной котловине Байкала, возле посёлка Листвянка. Осадок был зафиксирован в соответствии с методикой (Mussmann et al., 2006) в ПФА (п-формальдегид) и хранился в холодильнике при  $-20^{\circ}\text{C}$  до проведения гибридизации.

Минимальная численность микробных клеток ( $2,8 \cdot 10^8$  кл/г) отмечена на глубине осадка 2-3 см осадка; максимальная ( $2,6 \cdot 10^9$  кл/г) – 10-11 см (рис.1.). Исходя из этого количества, было определено содержание фосфора в биомассе микроорганизмов, оно соответствует  $7,3 \cdot 10^{-2}$ - $7,3 \cdot 10^{-1}$  мг фосфора на 1 грамм влажного осадка. В экспериментах, проведённых ранее с радиоактивной меткой, вычисленное значение фосфора составило  $7,13 \cdot 10^{-5}$  (Лихошвай и др., 2006). То есть можно сделать вывод о том, что весь обмениваемый фосфор связывается бактериями в осадке. Для того, чтобы определить какие микроорганизмы преобладают в различных слоях осадка мы впервые применили метод гибридизации *in situ* (CARD-FISH). Суть метода заключается в гибридизации флуоресцентно меченного зонда с 16S рРНК клеток микроорганизмов (Mussmann et al., 2006). Использование определенных зондов позволяет оценить количество микроорганизмов различных филогенетических групп. Нами были использованы зонды на археи (ARCH 2-21), зубактерии (EUB338), планктомицеты (PLA886), сульфатредуцирующие бактерии (DSS658), а также в качестве отрицательного контроля зонд NON338.

Методика заключалась в следующем. Осадок (100 мкл взвеси) помещали в 900 мкл раствора PBS-этанол и подвергали действию ультразвука 15 сек. Далее образцы смешивались с PBS, 0,001% SDS (sodium dodecyl sulfate – додецилсульфат натрия) и 0,1% агарозы при  $55^{\circ}\text{C}$ . 10 мкл суспензии осадка помещали на стёкла с 10 лунками и высушивали при  $35^{\circ}\text{C}$ . Стёкла промывали в этаноле и высушивали при  $35^{\circ}\text{C}$ . Для разрушения клеточных мембран, стёкла с нанесенным на них осадком

инкубировали 60 мин. во влажной камере с раствором лизоцима при 37°C, после чего стёкла промывали в деионизованной воде (1 мин.) и в этаноле, при комнатной температуре, и хранили при -20°C до дальнейшего использования. Для проведения гибридизации с зондами (Raju, 2003), на стёкла помещали 10 мкл гибридизационного буфера. В отличие от S.Raju (2003), декстрансульфат в наших экспериментах не использовался. Селективность гибридизации регулировалась добавлением формамида. Стёкла, с нанесённым на них осадком, инкубировали во влажной камере в течение 2 часов, при температуре 35°C, после чего следовала отмывка в подогретом отмывочном буфере в течение 30 мин. при 37°C. Перед амплификацией, на стёкла наносили 0,05% раствор тритона X-100 в PBS и выдерживали в течение 15 мин. при комнатной температуре (Raju, 2003) (амплификация проводилась с терамидом). После тщательного удаления лишней жидкости со стёкол, на них наносили субстратную смесь и проводили инкубацию в течение 30 мин, при 37°C. После амплификации, на стёкла наносили 10 мкл PBS, с добавлением 0,05% тритона X-100 и выдерживали 15 мин при комнатной температуре, после чего стёкла промыли в деионизованной воде 1 мин. в этаноле, как описано ранее, и высушивали. Далее на стёкла наносили 10 мкл раствора ДАФИ с рабочей концентрацией 10 мг/мл. Стёкла выдерживали в течение 5 минут, промывали деионизованной водой и высушивали. Результаты представлены на рисунке 2.

Оказалось, что микроорганизмы различных филогенетических групп распределялись по глубине осадка неравномерно, наиболее высокая плотность эубактерий зарегистрирована в слое – 10 см, а пик численности сульфатредуцирующих бактерий находился на глубине 4 и 20 см. Максимальная численность архей приходилась на глубину осадка 6 см. Полученные результаты свидетельствуют о том, что содержание микроорганизмов и их филогенетический статус различны в разных слоях осадков. Вместе с тем, при использовании CARD-FISH выявились некоторые методические проблемы, которые не позволили оценить филогенетический статус части микроорганизмов и получить результаты с высокой степенью достоверностью. Исследования в этом направлении продолжаются.

#### *Литература*

- Лихошвай Ал.В., Грачёв М.А.* Сорбция фосфат-аниона осадками оз. Байкал. Химия в интерес устойчивого развития, 14 (2006) 81-88.
- Белькова Н.Л., Парфёнова В.В., Косторнова Т.Я.* Характеристики биоразнообразия микробного сообщества воной толщи озера Байкал. Микробиология, 72, 2 (2003) 239-249
- Sekar R., Pernthaler A., Pernthaler J.* An Improved Protocol for Quantification of Freshwater Actinobacteria by Fluorescence In Situ Hybridization. Applied and Environmental Microbiology, May (2003) 2928-2935.



## ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ МИГРАЦИИ МАКРОКОМПОНЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ БАССЕЙНА Р. КАТУНЬ В ЕЕ СРЕДНЕМ ТЕЧЕНИИ

Лоханова Ю.Ю.

*Томский политехнический университет, Томск*

Целью данной работы является выделение главных форм миграции макрокомпонентов. Достижение поставленной цели основывается на данных о содержании элементов в водах региона, расчетах активностей компонентов систематизации полученной информации и ее анализе. В связи с этим проведено комплексное гидрогеохимическое опробование применительно к основным водоносным подразделениям, образующим единую гидрогеологическую систему бассейна р. Катунь (Горный Алтай). Опробованы родники, наблюдательные скважины режимной сети в соответствии со всеми необходимыми требованиями (рис. 1).

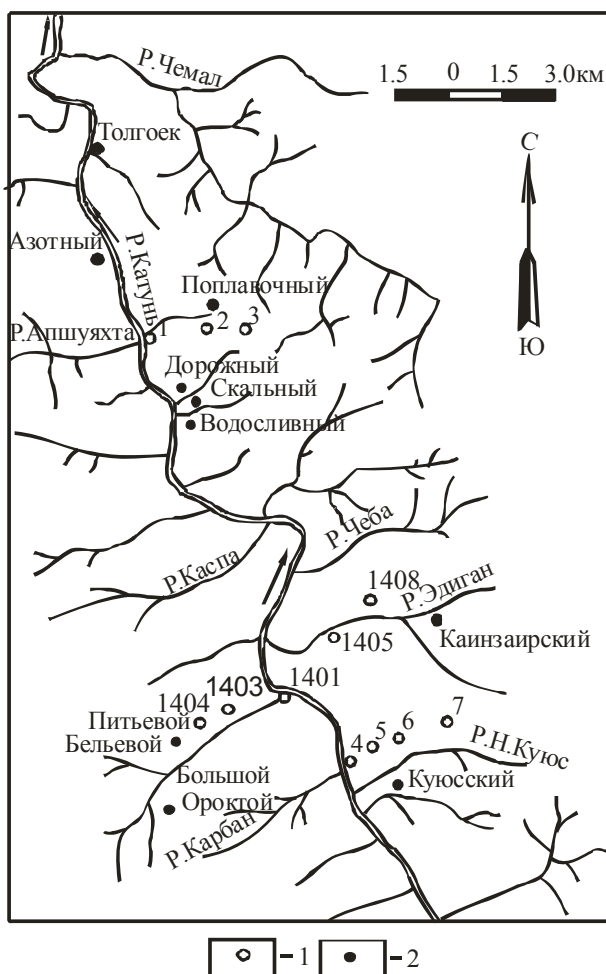


Рис. 1. Карта фактического материала: 1) наблюдательные (режимные) гидрогеологические скважины; 2) родники и их номера

Подземные воды рассматриваемой территории повсеместно пресные с минерализацией 70 – 700 мг/л, как правило, нейтральные или слабощелочные рН 7,0 – 8,8, по составу гидрокарбонатные кальциевые.

В нашей работе исследовались формы миграции основных макрокомпонентов. Расчет концентраций различных форм миграции элементов в подземных водах производился с помощью программного модуля для ПК HydrGeo (Букаты М.Б., 2002), результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты расчета основных форм миграции макрокомпонентов  
и нормируемых элементов, в процентах от первоначальной  
концентрации иона (по результатам анализов ТФ ИНГГ и ТПУ 2005г.)**

	Пункты отбора проб	Толгое к	Дорожный	Скальный	Каин заирский	Питьевой	Куюсский
	Минерализация, г/л	0,36	0,35	0,39	0,29	0,37	0,29
	рН	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
	Ионная сила, моль/л	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Ионы</b>	$\text{Na}^+$	18,58	99,43	99,37	99,54	99,40	99,52
	$\text{Ca}^{2+}$	96,56	96,62	96,22	97,24	96,39	97,04
	$\text{Mg}^{2+}$	12,97	96,96	96,68	97,56	96,92	97,41
	$\text{K}^+$	1,71	99,41	99,36	99,54	99,39	99,51
	$\text{Fe}^{2+}$	0,56	94,66	94,26	95,63	94,51	95,37
	$\text{Fe}^{3+}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\text{Mn}^{2+}$	0,03	77,67	76,33	81,19	77,17	80,19
	$\text{NH}_4^+$	0,05	90,19	93,76	95,10	89,89	91,38
	$\text{Al}^{3+}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\text{Cl}^-$	99,92	99,91	99,90	99,93	99,91	99,93
	$\text{HCO}_3^-$	95,63	82,36	82,31	82,47	82,25	82,47
	$\text{F}^-$	98,83	98,46	98,41	99,03	98,88	99,02
	$\text{NO}_2^-$	99,86	99,86	99,87	99,86	99,87	99,86
	$\text{NO}_3^-$	99,34	0,00	99,33	99,37	0,0	99,39
	$\text{SiO}_2$	48,91	48,91	48,91	48,91	48,91	48,91
	$\text{CO}_3^{2-}$	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
<b><math>\text{NH}_4^+</math></b>	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	0,00	0,00	0,26	0,19	0,24	0,19
	$\text{NH}_4\text{CO}_3^-$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\text{NH}_4\text{OH}$	0,00	–	0,39	0,41	0,38	0,39
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0,01	0,00	5,19	3,89	9,10	7,64
	$\text{NH}_3^0$	0,00	–	0,39	0,41	0,38	0,39
<b><math>\text{NO}_2^-</math></b>	<b><math>\text{HNO}_2</math></b>	0,00	0,13	–	–	–	–
<b><math>\text{Mg}^{2+}</math></b>	$\text{MgHCO}_3^+$	1,33	0,56	3,07	2,27	2,87	2,42
	$\text{MgCO}_3$	0,05	0,02	0,10	0,08	0,09	0,08
	$\text{MgCl}^+$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	0,06	0,03	0,09	0,05	0,09	0,06
	$\text{MgCl}_2$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\text{MgF}^+$	0,00	1,15	0,04	0,03	0,02	0,01
	$\text{MgOH}^+$	0,00	–	0,00	0,00	0,00	0,00
<b><math>\text{Na}^+</math></b>	$\text{NaHCO}_3$	0,37	0,07	0,61	0,44	0,59	0,47
	$\text{NaCl}$	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\text{NaH}_3\text{SiO}_4$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\text{NaHSiO}_3$	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00

Окончание табл. 1.

<b>Al<sup>3+</sup></b>	(AlO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0,21	–	42,89	42,82	42,88	42,82
	Al(OH) <sub>3</sub>	0,07	–	10,89	11,02	10,91	11,03
	(AlO(OH) <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0,29	–	46,22	46,16	46,21	46,15
<b>Si<sup>4+</sup></b>	(H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	50,84	50,84	50,84	50,84	50,84	50,84
	(HSiO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	0,13	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13
<b>K<sup>+</sup></b>	KHCO <sub>3</sub>	0,03	0,00	0,63	0,46	0,60	0,48
	KCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
	KCl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2,98	0,85	3,28	2,45	3,20	2,61
	CaCO <sub>3</sub>	0,22	0,06	0,24	0,18	0,23	0,19
	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,15	0,08	0,18	0,09	0,17	0,11
	Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CaNO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,08	–	0,07	0,02	–	0,03
	CaCl <sup>+</sup>	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
	CaCl <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CaF <sup>+</sup>	0,01	0,36	0,01	0,01	0,00	0,00
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	(MnHCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	0,01	0,00	11,89	9,50	11,49	9,99
	MnCO <sub>3</sub>	0,01	0,00	10,74	8,69	10,39	9,15
	Mn(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,99	0,57	0,92	0,64
	(MnCl) <sup>+</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	MnCl <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	MnOH <sup>+</sup>	0,00	–	0,03	0,03	0,03	0,03
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	(FeHCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	0,04	0,00	2,89	2,21	2,77	2,34
	FeCO <sub>3</sub>	0,03	0,00	2,09	1,62	2,09	1,72
	Fe(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,00	0,49	0,27	0,44	0,30
	FeCl <sup>+</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	FeOH <sup>+</sup>	0,00	–	0,25	0,27	0,25	0,27
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	(FeOH) <sup>2+</sup>	0,00	–	0,25	0,27	0,25	0,28
	(Fe(OH) <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	0,00	–	0,00	0,00	0,00	0,00
	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,00	–	0,00	0,00	0,00	0,00
	(Fe(OH) <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	0,00	–	0,00	0,00	0,00	0,00
	(FeOH) <sup>2+</sup>	0,00	–	0,25	0,27	0,25	0,28

В то же время, для Al<sup>3+</sup> в условиях слабощелочной среды практически единственной миграционной формой является продукт диссоциации (AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>), т.к. концентрации алюминия столь малы, что недостаточны для образования слаборастворимых гидроокислов алюминия. Кремний, содержащийся в водах Катунского полигона в количествах, близких к предельно допустимому, содержится в виде двух основных форм миграции – доминирующей - H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> и подчиненной - SiO<sub>2</sub>, в количестве 52% и 48% соответственно. Изучение изменений процессов комплексообразования показало, что по мере удаления точек опробования на северо-запад, в водах, где проводилось опробование одновременно с некоторым ростом минерализации наблюдается возрастание роли ряда водорастворенных комплексов, главным образом, карбонатов и гидрокарбонатов Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>. Это вполне закономерно, учитывая установленный рост минерализации подземных вод в северо-западном направлении, причем именно за счет гидрокарбонат-иона.

#### Литература

Букаты М.Б. Геоинформационные системы и математическое моделирование. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – 75 с.

## СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ (СОЗ) В ГРУДНОМ МОЛОКЕ ЖИТЕЛЬНИЦ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

Мамонтова Е.А.

Институт геохимии СО РАН, Иркутск

Стойкие хлорорганические загрязнители (полихлорированные бифенилы (ПХБ), хлорорганические пестициды (ХОП) и др.) обнаруживаются во всех объектах окружающей среды. Они способны накапливаться по пищевым цепям и воздействовать на живые организмы уже при низких дозах. Их концентрации достигают высоких величин в биосубстратах человека. Основными источниками поступления в окружающую среду этих соединений являются использование технических смесей ПХБ (совол, совтол, ГХБ и др.), образование в различных промышленных процессах как побочных продуктов, использование пестицидов в сельском хозяйстве. Решения МЗ СССР о запрещении применения ДДТ, технического ГХЦГ и  $\gamma$ -изомера ГХЦГ приняты в 1970, 1986 и 1990 гг.

В результате проведенных ранее исследований были обнаружены высокие концентрации ПХБ в снеге, почвах, коровьем молоке и жировой ткани жителей в Иркутской области и сделан вывод о наличии источника атмосферного загрязнения ПХБ, расположенного на территории Усолья-Сибирского, влияющего на значительную часть Иркутской области, а также о существовании проблемы загрязнения СОЗами озера Байкал (Mamontov et al., 2000; Мамонтова, Мамонтов и др., 2000).

Цель настоящего исследования – изучить распределение ПХБ и ХОП в грудном молоке женщин, проживающих в городах и поселках с разной степенью нагрузки этими токсикантами, а также оценить основные факторы, оказывающие влияние на их уровень в организме человека.

С 1998 по 2003 годы было собрано и проанализировано грудное молоко 110 жительниц городов Иркутск, Усолье-Сибирское, Шелехово, Усть-Илимск, Байкальск и поселков Качуг, Еланцы, Онгурены и Танхой. В ходе работы руководствовались рекомендациями ВОЗ по отбору проб для анализа на СОЗы. Для определения возможных путей поступления ПХБ и ХОП каждая мама получила и заполнила анкету, в которой уточнялись особенности проживания, питания, место работы, антропометрические характеристики мамы и ребенка, использование лекарств во время беременности и др.

Возраст матерей, весо-ростовой индекс матери до беременности и во время отбора пробы, вес ребенка при рождении и возраст ребенка во время отбора пробы во всех группах был примерно одинаков, кроме жительниц пос. Онгурен, где средний возраст матерей был выше на 6 лет, а вес детей при рождении достоверно ниже, чем в городах области ( $p < 0,001$ ). Большинство женщин были первородящими и кормили грудью первого ребенка. Среди обследованных значительных различий в питании не было, кроме потребления местной рыбы, мяса и жира нерпы жителями поселков на берегах Байкала и рыбы в семьях рыбаков в городах, расположенных вдоль реки Ангары.

В грудном молоке были исследованы 28 конгенов ПХБ, ДДТ и его метаболиты ( $pp'$ -ДДЭ,  $op'$ -ДДТ и  $pp'$ -ДДД),  $\alpha$ - и  $\gamma$ -изомеры ГХЦГ и *trans*-нонахлор (один из компонентов хлордана, имеющий наибольший фактор аккумуляции в организме человека (Dearth, Hites, 1991)).

Исследуемые 28 конгенов ПХБ, ДДТ и его метаболиты,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -изомеры ГХЦГ и *trans*-нонахлор обнаружены в 40-100 % проб. Их концентрации составляли, соответственно, 95-5500, 48-3800, 0,87-12,4 и 0,55-88 нг/г липидов. Наибольшие концентрации ПХБ, ДДТ и *trans*-нонахлора обнаружены в молоке жительниц из пос. Онгурен (различия с концентрациями в других населенных пунктах области достоверны ( $p < 0,001-0,05$ )). Высокие концентрации ПХБ обнаружены также в молоке жительниц г. Усолье-Сибирского (до 985 нг/г липидов). Наименьшие - отмечены в пос. Качуг, городах Иркутск и Шелехово. Наибольшие концентрации изомеров ГХЦГ приурочены к сельскохозяйственным районам (пос. Качуг и Еланцы,  $\max = 12,4$  и  $33,8$  нг/г липидов, соответственно), а наименьшие средние  $\alpha + \gamma$ -ГХЦГ найдены в пос. Онгурен и г. Усть-Илимске. Следует отметить, что в

пробах, отобранных в Усолье-Сибирском наблюдается наибольшая разница между минимальными и максимальными концентрациями: от 19 для ПХБ-153 до 80 для ДДЭ и 120 для ПХБ-28, тогда как в других городах и поселках это отношение составляет 3,7-9,5, 3,1-12 и 2,8-15, соответственно. Таким образом, население г. Усо́лья-Сибирского подвержено разной степени интенсивности экспозиции.

Отношение ДДТ/ДДЭ служит показателем давности использования пестицида. Чем выше эта величина, тем более давнее использование этого пестицида на данной территории. На территории области отношение ДДТ/ДДЭ изменяется от 3,9 до 64. Наименьшая средняя величина ДДТ/ДДЭ = 8,8 получена в пос. Онгурен, наибольшие средние в пос. Качуг – 16,1, г. Усолье-Сибирском – 16,5 и г. Байкальске – 19,1.

В большинстве проб грудного молока концентрации исследованных СОЗ распределялись следующим образом:  $pp'$ -ДДЭ >  $\Sigma$  28 ПХБ >  $pp'$ -ДДТ >  $op'$ -ДДТ >  $\alpha$ -ГХЦГ  $\geq$  *trans*-нонахлор >  $pp'$ ДДД >  $\gamma$ -ГХЦГ.

Концентрации ПХБ в грудном молоке жительниц городов и некоторых поселков Иркутской области выше или сравнимы, чем в молоке в других странах мира (Malish, Van Leeuwen, 2003). Концентрации же ПХБ в грудном молоке поселка Онгурен сравнимы только с уровнями в молоке жительниц Серпухова, работавших на трансформаторном заводе, где в производстве использовался Совол (Плескачевская и др., 1992), а также жительниц Фарерских островов, в рацион которых входит жир и мясо морских рыб, млекопитающих и птиц (Fangstrom et al., 2004).

В среднем уровни ДДТ и метаболитов в молоке жительниц из Иркутской области (кроме пос. Онгурен) несколько ниже, чем в развивающихся и некоторых бывших социалистических странах, где ДДТ использовался относительно недавно или продолжает использоваться в настоящее время (Турция, Китай, Бразилия, Казахстан и др.), а также на российском севере (Мурманск, Северодвинск и др.), однако, они выше, чем в развитых странах мира (Норвегия, Германия и др.) (Polder et al., 2003; Kanisue et al., 2004).

ГХЦГ является наименее стабильным из всех СОЗ и, несмотря на относительно недавнее использование на территории Иркутской области, концентрации ГХЦГ в грудном молоке жительниц Иркутской области сравнимы или несколько ниже с найденными в других регионах мира (Polder et al., 2003; Kanisue et al., 2004).

Концентрации *trans*-нонахлора в молоке женщин, проживающих в Иркутске, Шелехово, Усолье-Сибирском, Качуге значительно ниже, а в пос. Онгурен – значительно выше обнаруженных в арктических районах (Polder et al., 2003). Данное распределение *trans*-нонахлора в грудном молоке повторяет распределение этого токсиканта в рыбах Байкальского региона (Mamontova et al., 2006). Следует отметить, что согласно официальной статистике хлордан никогда не использовался на территории Иркутской области, поэтому вопрос об источнике поступления их в озеро Байкал и р. Ангару остается открытым.

На уровень СОЗ в молоке влияет множество факторов. Одним из них является работа на предприятиях, где возможно использование ПХБ сейчас или в прошлом. Так, концентрации у женщин, работавших до и во время беременности на «ХимпромУсолье», уровень ПХБ в молоке выше, чем у никогда не работавших на этом предприятии.

Другим и наиболее важным фактором является диета. В Усолье-Сибирском (в зоне атмосферного влияния источника ПХБ) обнаружена взаимосвязь концентраций ПХБ в грудном молоке с потреблением овощей, выращенных на частных огородах, и молока местных сельскохозяйственных компаний. В молоке женщин, потреблявших овощи со своих огородов, концентрации ПХБ были в 2-4 раза выше, чем у женщин, приобретавших овощи на рынке или в магазине. Положительная корреляция между уровнем ПХБ и ХОП и потреблением рыбы была найдена в Онгуренах, Еланцах, и в Качуге. Кроме того, традиционно, население поселков на берегах Байкала использует жир нерпы в своем рационе. Сочетание высоких концентраций ПХБ в продуктах питания (рыба, жир нерпы) с частым потреблением этих продуктов приводит к повышенной экспозиции человека, что выражается в высоких концентрациях в грудном молоке жительниц поселка Онгурены.

В течение последнего десятилетия отмечено снижение концентраций СОЗов в объектах окружающей среды и в биосубстратах человека как по всему миру, так и в России (Polder et al., 2004). При сравнении данных, полученных в настоящей работе, с результатами

1988-1989 годов (Schecter et al., 1990) получено, что уменьшение концентраций отдельных конгенов (ПХБ-138, 153 и 180) в грудном молоке происходит в г. Иркутске ( $p < 0,05$ ), но не происходит в пос. Качуг и г. Байкальске, тогда как уровни ХОП уменьшаются во всех городах. Эти изменения являются следствием прекращения использования ХОП в сельском хозяйстве, а также, возможно, что в настоящее время местные продукты, особенно пресноводная рыба и коровье молоко, играют более важную роль в экспозиции населения небольших населенных пунктов, чем в больших городах, таких как Иркутск, где больше стало привозных продуктов.

Таким образом, самые высокие уровни ПХБ и ХОП в грудном молоке найдены у жительниц г. Усолье-Сибирское и в пос. Онгурен. Высокие концентрации в грудном молоке – это результат особенностей питания и места производства продуктов питания. Взаимосвязь концентраций ПХБ и ХОП в грудном молоке женщин с частотой потребления ими рыбы, а также высокие концентрации ПХБ и ХОП в рыбе и нерпе позволяют говорить, что пресноводная рыба и жир нерпы являются значительными источниками поступления СОЗ в организм жителей региона, особенно рыбаков и членов их семей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта INTAS 2000-00140.*

#### *Литература*

- Мамонтова Е.А., Мамонтов А.А., Тарасова Е.Н.* Загрязнение диоксинами и родственными соединениями окружающей среды Иркутской области (гигиенические аспекты проблемы). Методическое пособие. - Иркутск: Типография издательства института географии СО РАН. - 2000. - 48 с.
- Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S.* // Environ. Sci. & Technol. 2000. V. 34. P. 741-747
- Dearth M.A., Hites R.A.* // Environ. Sci. & Technol. 1991. V. 25. P. 1279-1285.
- Malisch R., van Leeuwen F.X.R.* // Organohalogen compounds. 2003. V. 65.
- Плескачевская Г.А., Бобовникова Ц.И.* // Гигиена и санитария. 1992. Т. 7-8. С. 16-19
- Fangstrom B., Strid A., Athanssiadis I., Grandjean P., Weihe P., Bergman A.* // Organohal. Comp. 2004. V. 66. P. 2795-2799.
- Polder A., Odland J.O., Tkachev A., Foreid S., Savinova T.N., Skaare J.U.* // The Science of the Total Environment. 2003. V. 306. P. 179-195.
- Kunisue T., Someya M., Kayama F., Kayama F., Yihe Jin, Tanabe S.* // Organohal. Comp. 2004. 66. 2779-2784.
- Mamontova E.A., Mamontov A.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S., Mamontov A.M.* // Organohal. Comp. 2006. Vol. 68. P. 1943-1946
- Polder A., Savinova T.N., Becher G., Skaare J.U.* // Organohalogen compounds. 2004. V. 66. P. 2795-2799
- Schecter A., Furst P., Furst C., Groebel W., Kolesnikon S., Savchenkov M., Beim A., Boldonov A., Trubitsun E., Vlasov B.* // Chemosphere. 1990. 23: 1903-1912.

## АЗОТ КАК ЭКОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ФАКТОР ЗОНЫ КРИОГЕНЕЗА

Павлюкова В.А.

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита*

В настоящее время изучению физико-химических процессов, протекающих в зоне криогенеза, посвящено значительное количество работ. Многочисленные факторы (временные, геологические, геохимические, биологические, экогеохимические и т.д.) определяют последовательность процессов криоминералогенеза и оказывают существенное влияние на образование зон окисления рудных месторождений. Проведенные нами экспериментальные исследования показали, что к одним из важнейших экогеохимических факторов могут относиться азот и его соединения. Процессы окисления с участием соединений азота в зоне гипергенеза в криогенных условиях практически не изучены и представляют большой интерес.

Вопрос о влиянии азотистых соединений на компоненты окружающей среды, обсуждается уже более 20 лет. В списке наиболее важных глобальных загрязнителей окружающей среды азот стоит на одном из первых мест (Иванов, 1994). Согласно техногеохимии азота, можно отметить, что по технофильности ( $3 \cdot 10^9$ ) данный элемент попадает в одну группу со многими металлами - молибденом, вольфрамом, хромом, цинком, натрием, кальцием и близок к фосфору. Кроме этого, азот имеет высокий глобальный модуль техногенного давления – около 0,1 - 0,2 т/км<sup>2</sup>. Хотя, например, для центральной части России этот показатель гораздо выше – от 0,7 (Северо – Западный район) до 14,7 т/км<sup>2</sup> (Донецко – Днепропетровский район) (Иванов, 1994).

Увеличение техногенной эмиссии кислотообразующих веществ (оксидов серы и азота) приводит к формированию и выпадению кислотных осадков. Вопрос о роли кислотных атмосферных выпадений в процессах криогенеза зон окисления сульфидных месторождений уже был частично освещен в наших работах (Птицын и др., 2005). Кислотные осадки, выпадающие на поверхность Земли в виде дождя, тумана, снега или сухого осаждения, могут быть источниками кислых растворов, а те, в свою очередь, постепенно просачиваясь вглубь, могут выщелачивать на своем пути все, поддающееся их воздействию. В этом случае, соединения азота, содержащиеся в кислотных осадках, играют каталитическую роль в процессе окисления рудных минералов, прежде всего, сульфидов. Наиболее интенсивному выщелачиванию подвергаются рудные отвалы, поскольку их пористая структура благоприятна для распространения кислых растворов и вовлечения все новых рудных минералов в процесс окисления (Маркович и др., 1998).

В результате проведенных нами экспериментальных исследований установлено, что с участием соединений азота (в частности, азотистой кислоты) резко увеличивается интенсивность окислительного выщелачивания сульфидных руд при отрицательной температуре. Эксперименты проводились при отрицательных (-20°C) и положительных (+20°C) температурах. Для выщелачивания меди использовались сернокислые растворы ( $pH_{исх.} = 3; 2; 1$  и 0,6) с добавлением к ним азотистой кислоты (HNO<sub>2</sub>) нужной концентрации (от 0.001 до 0.1 моль/л). Соотношение Т:Ж в экспериментах составляло 1:5 и 2.5:1 по весу. Продолжительность выщелачивания - 5, 15, 30, 60 и 90 суток. Концентрация меди в растворе после опыта определялась после полного оттаивания атомно-адсорбционным методом. Более подробно методика проведения экспериментов представлена в предыдущих работах (Птицын и др., 2005; Павлюкова и др., 2006).

Анализ полученных результатов показал, что в зависимости от условий проведения эксперимента концентрация меди в растворе изменяется в широких пределах (от 0.02 до 25.1 г/л). Максимальная концентрация меди в растворе в большинстве случаев достигается на начальной стадии эксперимента - в первые 5 дней. Отмечено, что добавление к сернокислому раствору азотистой кислоты в ряде случаев существенно интенсифицирует процесс выщелачивания сульфидных руд. Причем более интенсивно процесс перехода меди в раствор протекает при отрицательных температурах, чем при положительных. Это может быть связано с криогенным концентрированием растворов, что еще раз подтверждает выводы, сделанные ранее (Птицын, 1992).

Таким образом, в условиях мерзлоты интенсивность кислотного выщелачивания сульфидных руд может существенно возрастать, о чем свидетельствуют высокие концентрации меди в экспериментальных образцах. Следовательно, в зонах окисления сульфидных месторождений, расположенных в условиях многолетнемерзлых пород, подвижность тяжелых металлов (в частности, меди) вследствие кислотного выщелачивания в присутствии соединений азота может существенно возрастать. Серьезную опасность представляют многочисленные горнопромышленные отвалы, накопившиеся за многие годы эксплуатации различных месторождений. Их доступность воздействию кислотных осадков и кислорода воздуха в сочетании с колебаниями температуры создает наиболее благоприятные условия для окисления, выщелачивания и выноса различных, в том числе токсичных, элементов (мышьяк, сурьма, ртуть, свинец, кадмий и т.д.). В целом проблемы геохимии азота требуют дальнейшего изучения, так как различные его концентрации могут вызывать негативные изменения в развитии как природных, так и техногенных ландшафтов.

### *Литература*

- Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов. Справочник: В 6 кн./ Под ред. Э.К. Буренкова. - М.: Недра, 1994. – Кн.2: Главные р-элементы. - 303 с.
- Птицын А.Б., Маркович Т.И., Павлюкова В.А., Эпова Е.С.* Роль атмосферных выпадений в процессах криогенеза зон окисления сульфидных месторождений // Вестник СВНЦ ДВО РАН. – 2005. - №1. – С. 33-35.
- Маркович Т.И., Птицын А.Б.* Неконтролируемое кислотное выщелачивание тяжелых металлов из сульфидных отвалов // Химия в интересах устойчивого развития. - 1998. - №5. - С. 349 - 354.
- Павлюкова В.А., Маркович Т.И.* Геохимические процессы в криогенных зонах окисления сульфидных месторождений с участием соединений азота // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. - №14. – С. 89-93.
- Птицын А.Б.* Геохимические основы геотехнологии металлов в условиях мерзлоты.- Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. – 120 с.



## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЛЕНАКОПЛЕНИЯ В ПОЧВАХ БАРАБИНСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

Полушина Е.В.

*Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск*

Барабинская низменность как озерно-аллювиальная равнина сформировалась на месте тектонической депрессии, возникшей в конце палеозоя. На протяжении мезозойской и кайнозойской эпох, с большими перерывами эта депрессия была дном моря, образовавшегося в результате широко разлившихся ледниковых вод и стока речных вод на северо-восточной части Барабы (Дитц, 2003). Барабинская низменность льдом не покрывалась, но являлась ареной деятельности ледниковых и речных вод, устремившихся под напором льдов на ее территорию (Покрасс, Базилевич, 1954; Базилевич, 1965).

Континентальный режим установился лишь в конце палеогена. К этому времени основные углубления депрессии были заполнены осадками палеогенового моря, и она приобрела черты низменной равнины. Формирование гидрографической сети происходит в результате неотектонических поднятий краевых частей Барабинской низменности. Формируются полусточные и бессточные заболоченные озерные котловины, в которых, наряду с накоплением большого количества тонкого илистого материала, происходит накопление солей. Последнее обусловлено характером выветривания и почвообразования, протекавших в условиях сухого и теплого климата (Базилевич, 1965).

Основной сток ледниковых вод в период ослабления интенсивности тектонических движений происходит в юго-западном направлении, что и обусловило формирование древних ложин стока, пересекающих Барабу с северо-востока на юго-запад.

Воздымание восточных и северо-восточных районов и формирование приподнятых областей Приобского и Васюганского плато сопровождалось усилением дренированности этих территорий и рассолением слагающих их грунтов. Наибольшей интенсивности процессы соленакопления достигли в связи с поднятием Алтайской горной системы, служившей источником кластического материала и химических продуктов выветривания (Базилевич, 1965).

Привнос солей осуществлялся за счет их поступления с окружающих горных сооружений или за счет выщелачивания и переотложения соленосных осадков, морских и континентальных аккумуляций предшествующих геологических эпох, которые характеризуются значительной мощностью и заметной засоленностью.

В настоящее время преобладающим механизмом переноса солей является аэральный. Аэральное, т.е. с атмосферными осадками и эоловой пылью, поступление солей на территорию Барабы осуществляется преимущественно из аридных районов Казахстана и Средней Азии (Казанцев, 1998; Елизарова и др., 1999).

Вынос солей за пределы Барабы затруднен вследствие ее вогнутости и чрезвычайно слабой сточности. В связи с плоским рельефом и малым количеством осадков, дренирующая роль рек, оказывается недостаточной и часть солей задерживается в пониженных элементах рельефа, что способствует формированию локальных очагов засоления (Базилевич, 1952).

Перераспределение солей на территории Барабинской низменности протекает в соответствии с общим уклоном местности с северо-востока на юго-запад. Засоленные почвы приурочены в основном к наиболее пониженным участкам рельефа, так как соли мигрируют от наиболее повышенных элементов рельефа

(горы, плато) к наиболее пониженным (впадины, понижения местности, депрессии, озёра и прочее) (Ковда, 1985). В этом же направлении возрастает степень засоления и качественный состав солей почв и пород меняется от карбонатного к сульфатному, а затем к хлоридному, в соответствии с их миграционной способностью.

Эволюция почвенного покрова Барабы происходила в условиях неоднократной смены периодов увлажнения и ксерофитизации, которые способствовали активизации соленакопления и перераспределения солей по территории в зависимости от особенностей строения поверхности (Елизарова и др., 1999). Поэтому строение почвенного покрова во многом определяется развитием гривных ландшафтов. Участки распространения грив, их ориентация, характер перехода гривных ландшафтов в обширные заболоченные озерные депрессии влияют на развитие всех процессов в ландшафте, в том числе и на направление почвообразования. Если гривы выступают как местные центры развития эрозионных процессов, то межгривные понижения являются зонами аккумуляции солей, геохимических потоков с более повышенных элементов рельефа.

На основе почвенной карты РСФСР масштаба 1: 2,5 млн. с использованием ГИС-технологий была составлена цифровая модель почвенного покрова засоленной территории Барабинской низменности, которая отчетливо диагностирует комплексный почвенный покров, обусловленный развитием процессов заболачивания, засоления, осолонцевания и осолодения почв (рис.1).

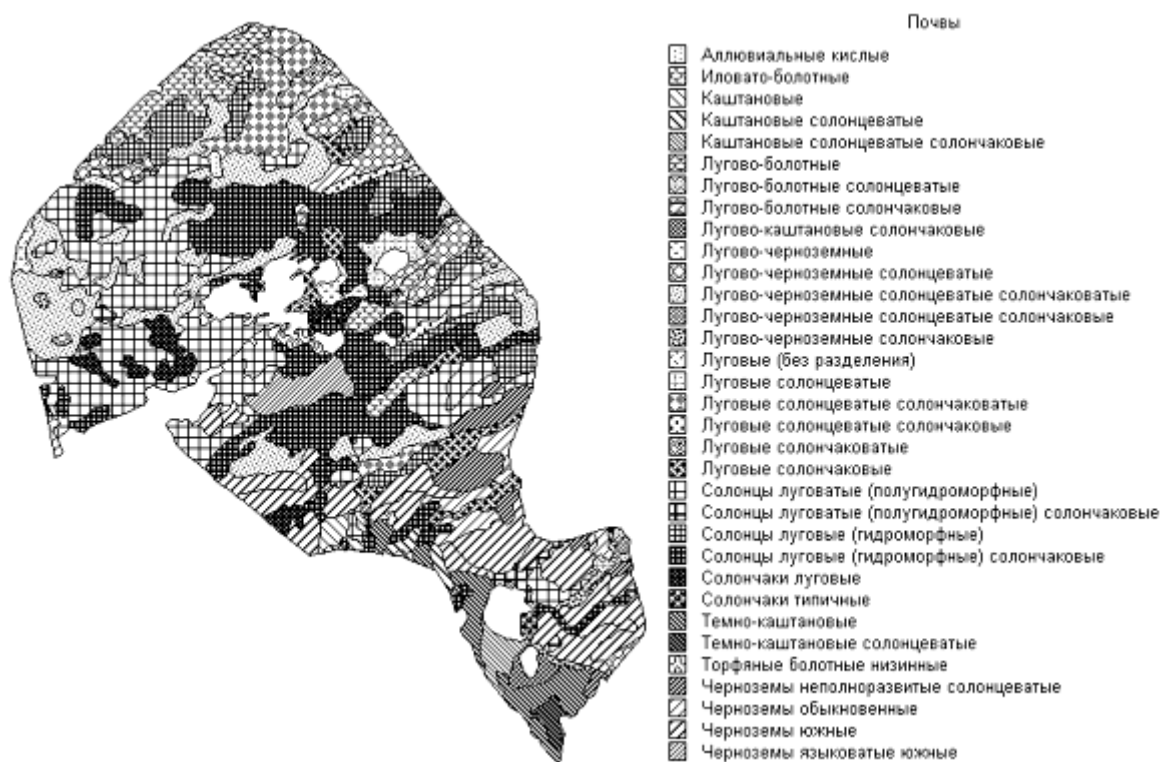


Рис.1. Цифровая модель почвенного покрова засоленной территории Барабинской низменности

Характерной особенностью автоморфно развивающихся почв на исследуемой территории является присутствие ярко выраженных признаков реликтового гидроморфизма, остаточного засоления, солонцеватости и осолодения, и широкое распространение почв, переходных от автоморфных к полугидроморфным и

гидроморфным. В частности, на уровне самостоятельных типов часто выделяются солонцеватые и осолоделые почвы (Курачев, Рябова, 1981).

На территории Барабы чрезвычайно широко распространены полугидроморфные лугово-черноземные почвы, а также полугидроморфные и гидроморфные солонцы, солончаки, солоды, луговые и болотные почвы. Важной региональной особенностью генезиса этих почв является сочетание очень контрастных по своей направленности, часто противоположных элементарных почвенных процессов, формирующих профиль почвы и определяющих их свойства. Это обусловлено резкими циклическими изменениями климата, близким залеганием и сильным колебанием уровня засоленных почвенно-грунтовых вод, быстрой сменой типов водного режима в условиях плоского и славодренлируемого рельефа.

Таким образом, в результате исторического развития Барабинской низменности как аккумулятивной области были созданы условия, благоприятные для соленакопления.

### *Литература*

- Базилевич Н.И.* Типы засоления природных вод и почв Барабинской низменности // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. М.: 1952. Т. 36. С. 172-433.
- Базилевич Н.И.* Геохимия почв содового засоления. М.: Наука, 1965. 351 с.
- Дитц Л.Ю.* Методологические аспекты ландшафтно-индикационного изучения почвенного покрова (на примере Барабинской лесостепи). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. 127 с.
- Елизарова Т.Н., Казанцев В.А., Магаева Л.А., Устинов М.Т.* Эколого-мелиоративный потенциал почвенного покрова Западной Сибири. Новосибирск: Наука. Сиб. издат. фирма РАН, 1999. 240 с.
- Казанцев В.А.* Проблемы педогалогенеза (на примере Барабинской равнины). Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1998. 192 с.
- Ковда В.А.* Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 263 с.
- Курачев В.М., Рябова Т.Н.* Засоленные почвы Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 1981. 152 с.
- Покрасс Е.П., Базилевич Н.И.* Основные черты геоморфологии и элементы геологии Барабинской низменности // Тр. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. М.: Изд-во АН СССР. 1954. Т. 42. Ч. 2. С. 5-103.

## **МЫШЬЯК В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ ШЕРЛОВОГОРСКОГО РУДНОГО УЗЛА (ЧИТИНСКАЯ ОБЛАСТЬ)**

**Солодухина М.А.<sup>1</sup>, Авдеев Д.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита*

<sup>2</sup>*Хабаровский инновационно-аналитический центр института тектоники и геофизики ДВО РАН*

Изучались ландшафтно-геохимические особенности концентрации и распределения мышьяка в почвенных разрезах и органах растений на Шерловогорском олово-вольфрамово-бериллиево-висмутовом месторождении с самоцветами.

Ландшафт представляет собой сложное сочетание природных, техногенных и геотехногенных территорий в пределах рудного узла. Изучено распределение мышьяка в почвенных разрезах по искусственным обнажениям на участках за пределами оловянного оруденения. Ими были почвенные разрезы на участке Жилы Новая, на с. Обвинская и в пади Лукаво-Золотая. Изучено содержание мышьяка в почвенном субстрате карьера добычи бывшего Шерловогорского ГОКа, в почвогрунте хвостохранилища, а также в органах растений, которые отбирались как над почвенными разрезами, так и на площади всего рудного узла.

Благодаря тому, что месторождение уникально по условиям образования и разнообразию минеральных ассоциаций, развитые на нем почвы обогащены различными химическими элементами, в том числе и мышьяком. Хотя вопрос о вкладе незакрепленного почвогрунта хвостохранилища в обогащение почв мышьяком через атмосферную миграцию пылеватых частиц остается открытым.

Почвы развиты на обломочной коре выветривания, мощность которой от 20-30 см, на склонах сопок и до 20-30 метров в днищах падей. Кора выветривания состоит из продуктов разрушения гранитов, гранит-порфиров, порфировидных миароловых гранитов, кварц-топазовых грейзенов. Она сложена галлузитом, монтмориллонитом, реликтовым кварцем, полевыми шпатами, гидробиотитом, топазом. Элювиально-делювиальные отложения кайнозоя, представлены четвертичными супесями, суглинками, глиной, щебнем, дресвой, в сочетании друг с другом.

Почвы Шерловогорского рудного узла относятся к формации нейтральных и щелочных почв суббореального умеренно теплого климата, выделены в фацию резко континентального климата (Лобова, Хабаров, 1983). Расположены в степной зоне обыкновенных и южных черноземов Забайкальской равнины провинции в пределах Агинско-Аргунского котловинного округа (Атлас Забайкалья, 1967).

Забайкальские сухие степи, по мнению Н.А. Ногиной (1964), являются продолжением Монгольских степей. На этой территории Н.А. Ногина (1964) выделила каштановые почвы и черноземы. Для них характерно развитие разнотравной и полынной растительных группировок, значительная разреженность травостоя. Высота травяного покрова в отдельные засушливые годы не превышает 15 см.

Кларк мышьяка в почве 5 мг/кг (Карпачевский, 2005, Брукс, 1986). ПДК в почве 2,0 мг/кг (Вредные химические ..., 1989). Естественное содержание мышьяка в почвах 5,0-10,0 мг/кг (Минеральное сырье, 1999). Известно, что фоновые концентрации мышьяка в верхних почвенных горизонтах невелики, но превышают в несколько раз его содержания в горной породе (Кабата-Пендиас..., 1989).

На территории бывшего СССР, средние содержания мышьяка в почвах варьируют от 3,6 до 25 мг/кг (Виноградов, 1950; Копылов, Каминский, 2004).

Для почв Шерловогорского рудного узла характерны повышенные содержания мышьяка (от 27 до 18000 мг/кг). Это связано с тем, что почвообразующие породы значительно обогащены мышьяком. Горные породы геологического субстрата, по нашим данным, содержат мышьяк от 100 до 2000 мг/кг.

В почвенных горизонтах А и В, Шерловогорского рудного узла среднее содержание мышьяка (вмг/кг) 600, максимальное 18000, минимальное 27, стандартное отклонении 1781 и коэффициент вариации 297 % (108 проб). Установлено, что распределение мышьяка в почвенных разрезах неодинаково (рис. 1).



Рис. 1. Распределение мышьяка в почвенных разрезах.

Почвенный разрез на с. Обвинская. Мощность разреза 57 см, pH от 6,21 в горизонте А до 5,79 в горизонте В. Здесь установлены повышенные содержания мышьяка в горизонте А (с максимумом в А<sub>1</sub>–856 мг/кг), возможно, это связано с биогенной аккумуляцией.

Мощность почвенного разреза в п. Лукаво-Золотая составляет 249 см, pH от 5,61 в горизонте А до 6,12 в горизонте С. Распределение мышьяка в почвенном разрезе в п. Лукаво-Золотая отличается от выше перечисленных. Максимальные его содержания зафиксированы в горизонте М (500 мг/кг), что возможно, указывает на связь содержания мышьяка в почвообразующих породах геологического субстрата и почве.

В степи Шерловогорского горнорудного района господствует травянистая и кустарниковая растительность. Древесная растительность встречается на северных склонах сопек. Она представлена березово-осиновым лесом с подлеском из боярышника, рододендрона, ерника. На склонах южных экспозиций находится сухая редкотравная степь с доминированием полукустарничков (Юргенсон и др., 2005).

Концентрации мышьяка в растениях на незагрязненных почвах, по данным В.С. Гамаюровой, 0,01-5 мг/кг, по А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас варьируют в пределах 0,009-1,5 мг/кг. В изученных растениях наблюдается его повышенное содержание (таблица 1). Разные органы растений по-разному захватывают мышьяк. Наибольшие его содержания по большинству видов растений отмечены в корнях и листьях, а наименьшие в цветах и семенах.

Таким образом, почвы Шерловогорского рудного узла значительно обогащены мышьяком. Его распределение по почвенным разрезам неодинаково. Растения по-разному реагируют на его повышенные содержания в почве, хотя для всех изученных растений характерны наибольшие содержания мышьяка в корнях и листьях.

Приведенные результаты и выводы являются предварительными, и требуют подтверждения на большем количестве материала.

Это обусловлено, вероятно, как функциональными особенностями этих органов, так и защитными свойствами организма, который стремится к сохранению дееспособности семян и чистоте вида (Тартынская и др., 2005).

Таблица 1

**Содержание мышьяка в почвах и растениях Шерловогорского рудного узла**

Место отбора проб	Растение	Орган растения	Среднее содержание мышьяка, мг/кг		Число проб	
			В органах растения	Почва	Растений	Почв
Участок за пределами оловянного оруденения	Горец узколистый (Polygonum angustifolium Pallas)	Лист	56,371	600	5	108
		Стебель	27,502		5	
		Корень	166,868		7	
	Подмаренник настоящий (Gallium verum L.)	Семена	6,92	600	2	108
		Семена и листья	39,28		1	
		Лист	31,96		3	
		Стебель	4,653		3	
		Корень	64,48		1	
	Хвостохранилище	Тополь душистый (Populus suaveolens Fischer)	Лист	10,95	493,9	2
Стебель			4,175	1		
Корень			14,176	1		
Карьер бывшего ГОКа	Дендронтема Завадского (Dendranthemum zawadskii)	Цветы	1,38	309	1	9
		Лист	4,04		1	
		Стебель	0,69		1	
		Корень	4,14		1	

*Литература*

- Атлас Забайкалья. – Москва – Иркутск: ГУГК, 1967. – 176 с.
- Брукс Р.Р. Биологические методы поисков полезных ископаемых: Пер. с англ. – М.: Недра, 1986. – 311с.
- Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. Издат-во АН СССР, М. – 1950. – 279 с.
- Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп: Справ. изд. / А.Л. Бандман, Н.В. Волкова, Т.Д. Грехова и др.; Под ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.
- Гамаюрова В.С. Мышьяк в экологии и биологии. Москва: Наука, 1993. – 208 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
- Карпачевский Л.О. Экологическое почвоведение. – М.: ГЕОС, 2005. – 336 с.
- Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк / Под ред. Г.А. Толстикова. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004. – 367 с.
- Лобова Е.В., Хабаров А.В. Почва. – М.: Мысль, 1983. – 303 с.
- Минеральное сырье. Под ред. В.П. Орлова. Составители: А.Н. Еремеев, А.Е. Лисицын, П.Е. Остапенко. Краткий справочник. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999. – 23 с.
- Ногина Н.А. Почвы Забайкалья. Москва: Наука, 1964. – 314 с.
- Тартынская Т.В., Юргенсон Г.А., Солодухина М.А. Поведение химических элементов в растениях ландшафта Шерловогорского рудного района // VII международная конференция «Новые идеи в науках о земле»: Материалы докладов. Т. 1. – М.: КДУ, 2005. – С. 301.
- Юргенсон Г.А., Гудкова О.В., Солодухина М.А., Горячкина А.Г., Филленко Р.А., Тартынская Т.Р. Биогеохимические особенности растений Шерловогорского горнорудного района // Проблемы геологической и минерагенической корреляции в сопредельных территориях России, Китая и Монголии. Труды VI международного симпозиума по геологической и минерагенической корреляции в сопредельных районах России, Китая и Монголии и Чтений памяти акад. С.С. Смирнова. 11 – 15 октября 2005 г. Чита, Россия. С.215 – 222.

## **АНТРОПОГЕННЫЕ КРИОГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ОСВАЕВАЕМЫХ ПЛОЩАДЯХ Г. ЯКУТСКА.**

**Стамбовская Я.В.**

*Институт мерзлотоведения СО РАН, Якутск*

Современная долина реки Лены является наиболее освоенной частью территории Центральной Якутии. Здесь расположены города, промышленные и сельскохозяйственные поселки, фермы, пастбища, овощеводческие поля, зоны отдыха и т.д. В наиболее расширенной части левобережья долины Туймаада, между мысами Табагинским и Кангаласским находится г. Якутск.

Большая техногенная нагрузка и неблагоприятные природные условия для отвода ливневых и загрязненных стоков приводят к негативным изменениям экологической обстановки освоенных площадей долины Туймаада. Наиболее выражены при этом изменения мерзлотно-гидрогеохимических условий, связанные с техногенным повышением засоленности почвогрунтов, верхних слоев многолетнемерзлых пород и надмерзлотных вод, формированием криопэггов (Анисимова, 1981).

В настоящее время повсеместно ведутся исследования техногенных нарушений природы на освоенных территориях в целях выработки системы мероприятий, направленных на предотвращение связанных с ними негативных последствий.

С гидрогеологических и гидрогеохимических позиций изучения изменения геологической среды, связанных с освоением и загрязнением территории. Особо важным является изучение миграции загрязняющего вещества по поверхности и в разрезе пород и изменения концентрации загрязняющих компонентов, как в годовом, так и в многолетних циклах.

На территории долины Туймаада выявлено много участков с высокой засоленностью пород. Основным источником техногенного загрязнения территории являются фермы крупного рогатого скота. В связи с этим возникла необходимость изучения закономерностей распространения загрязняющих веществ по площади и в разрезе пород.

Естественная засоленность четвертичных аллювиальных отложений, слагающих первую и вторую левобережные надпойменные террасы р. Лены, определяются не только первичной их засоленностью, но в значительной степени и условиями их промерзания. Верхняя часть разреза многолетнемерзлой толщи, представленная отложениями русловой фации сформировалась по сингенетическому типу, т.е. послойно по мере накопления в условиях поймы. В этой толще, представленной пылеватыми зачастую заиленными, заторфованными мерзлыми песками, супесями, суглинками, засоленность может варьировать в значительных пределах. Миграция растворенных солей зависит от особенностей рельефа. Перераспределение ее происходит как по площади, так и в вертикальном разрезе пород в соответствии с сезонной динамикой процессов промерзания-протаивания верхнего слоя пород. На повышенных элементах рельефа в основном сохраняются плохорстворимые соли, а легкорастворимые (хлориды, сульфаты) выносятся в понижения. Накапливание их происходит за счет ежегодного превноса с атмосферными осадками, а концентрированию их благоприятствуют процессы интенсивного испарения с поверхности почво-грунтов летом, а зимой промерзание сезоннопротаявших пород (Анисимова, 1971).

Исследования перераспределения солевого состава почво-грунтов по площади проводились Институтом мерзлотоведения СО РАН на полигоне «Молочная ферма». Центральная часть полигона – небольшая старица, под дном которой и по ее бортам развиты водоносные надмерзлотные талики. На южном борту котловины находится загон крупного рогатого скота, являющийся основным источником загрязнения. Загрязненные стоки с водосборной поверхности озера поступают в котловину озера, а также частично инфильтруются в сезоннопротаивающие слои и прибортовой талик. Для изучения влияния техногенной нагрузки на данную территорию в октябре 1990 и мае 1991 гг. на полигоне была проведена солевая съемка поверхностного слоя грунта толщиной 0,2 м. По результатам химических анализов изучены перераспределения засоленности пород по площади и выделены типы засоленности (рис 1).

Сток загрязнений в центральную часть котловины поступает в основном с юго-западных ее склонов, на которых большую часть времени находился скот. За счет стока весной талых снеговых вод засоленность на этих площадях в мае уменьшается (рис. 1) причем в большей степени за счет хорошо растворимых хлоридов. Значительное концентрирование солей отмечено у подошвы северо-западного борта. Поступление солей у северо-западного борта происходит с водосборной площади котловины с трех сторон. Сооружение на пути движения грунтового потока земляной плотины создало затрудненные условия для интенсивного стока, что оказалось благоприятным для накопления растворенных солей в этой части. Породы здесь имеют засоленность от 0,2 до 0,7 %, преобладающий тип засоления хлоридный и хлоридно-сульфатный. На участке, где находилась кормушка для скота, в течение года отмечается высокая засоленность почво-грунтов преимущественно за счет плоскостного смыва и концентрирования солей у подножья склона. Тип засоления преимущественно хлоридный, засоленность почво-грунтов составляет 0,7 -1,7 %, что говорит о высокой засоленности грунтов на данном участке. По профилю скважин С-4, С-8, С-10 который пройден вниз по склону к котловине озера четко видно. На всей остальной территории грунты засолены слабо, лишь на дне котловины и площадях наибольшего скопления скота на борту отмечаются средние величины засоленности почво-грунтов. Концентрирование солей на дне котловины определяется условиями стока, регулирующими накопление или вынос поступающих растворенных солей с бортов котловины. По данным, полученным в результате опробования почво-грунтов, отмечается, что наибольшее засоление почво-грунтов отмечается в октябре месяце (от 0,7 до 1,7 %) в прибортовых участках и на склонах, тип засоления преимущественно хлоридный и хлоридно-сульфатный. В мае месяце сильная засоленность грунтов отмечается лишь на локальных участках и не превышает 1,4 %.

Установлено, что в значительной степени засоленность пород зависит от особенностей рельефа, определяющего потерю или накопление растворенных солей. На повышенных элементах рельефа грунты слабозасолены, а в эрозионных понижениях степень их засоленности значительно выше и определяется условиями стока, регулирующими накопление или вынос поступающих растворенных солей.

#### *Литература*

*Анисимова Н.П.* Формирование химического состава подземных вод таликов (на примере Центральной Якутии). – М.: Наука, 1971. – 195 с.

*Анисимова Н.П.* Криогидрогеохимические особенности мерзлой зоны. – Новосибирск: Наука, 1981. – 153 с.



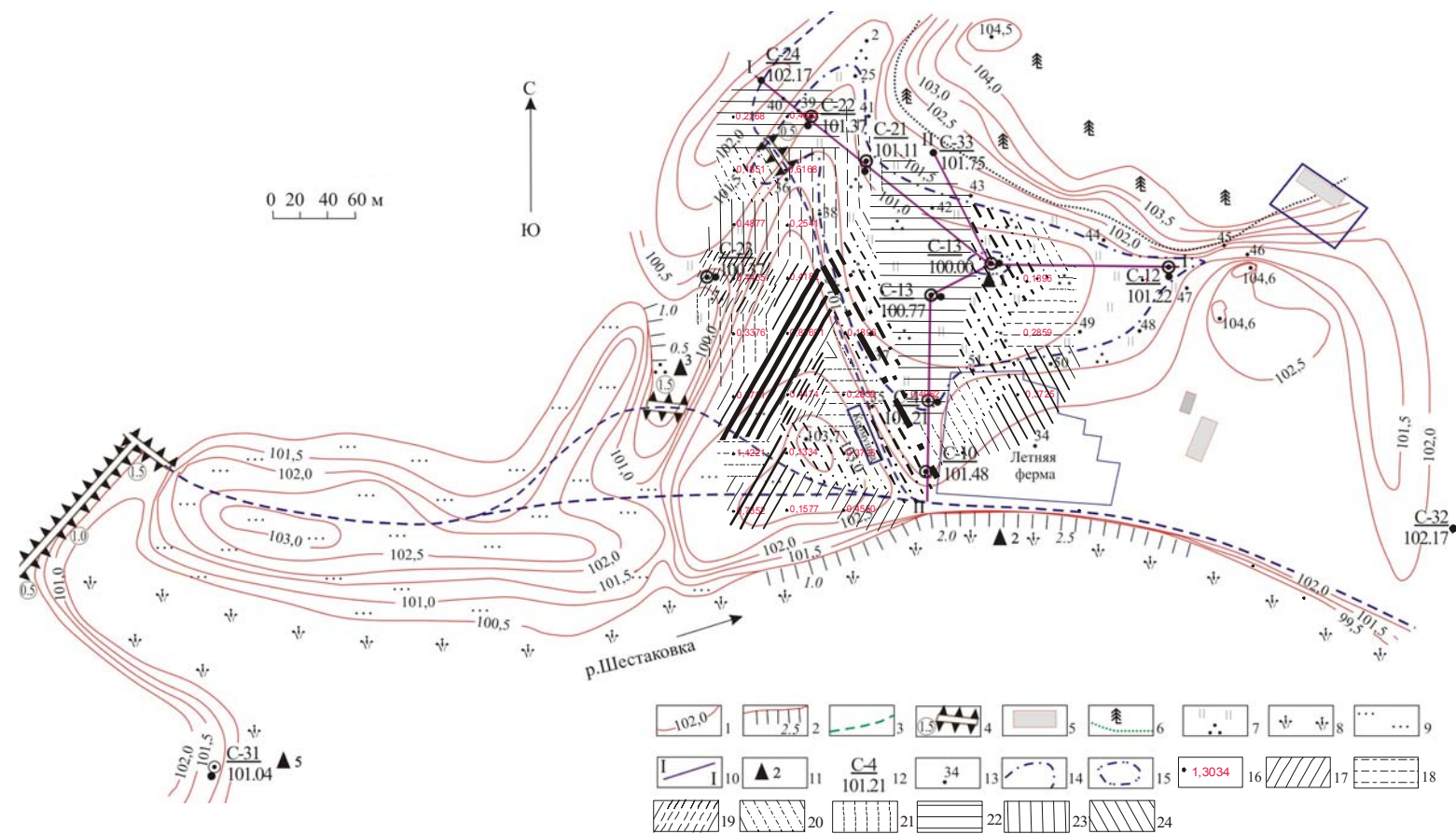


Рис. 1. Схема засоленности поверхностного слоя пород на полигоне «Молочная ферма» (результаты солевой съемки май 1991 г.):

- 1 – горизонталы; 2 – бровки, не выражающиеся горизонтали (цифра рядом высота бровки в метрах); 3 – дороги; 4 – насыпи (цифра рядом высота насыпи в метрах); 5 – жилые и нежилые строения; 6 – сосновый лес; 7 - луговая растительность с кочками; 8 – камышовые и тростниковые заросли; 9 – редкая и травяная растительность; 10 – профиль скважин и ее номер; 11 – пункты гидрохимического опробования поверхностных вод; 12 – точки гидрохимических и геотермических наблюдений: в числителе номер скважины, в знаменателе условная отметка поверхности, в метрах; 13 – зондировочная скважина и ее номер; 14 – граница распространения подозерного талика; 15 – локальные понижения в рельефе; 16 – точки опробования грунта (цифра рядом величина засоленности в % на 100 грамм породы); 17 – хлоридно-сульфатный тип засоления; 18 – сульфатно-хлоридный тип засоления; 19 – хлоридный тип засоления; 20 – гидрокарбонатный тип засоления; 21 – хлоридно-гидрокарбонатный тип засоления; 22 – сульфатный тип засоления

## БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ ПАРКА «НУМТО»

Усанова Ю.С.

*Институт проблем освоения Севера СО РАН, Тюмень*

Ртуть относится к токсичным элементам I класса опасности и представляет серьезную угрозу при повышении фонового содержания её в биосфере. Регулярный контроль за уровнем загрязненности окружающей среды ртутью является актуальной задачей. Данные о природных уровнях ртути в почвах и озерных отложениях северных регионов Тюменской области в литературе практически отсутствуют. Уникальные физико-химические свойства, значительное увеличение ее поступления в окружающую среду за счет техногенных источников, способность легко мигрировать, трансформироваться и переноситься в атмосфере на дальние расстояния заставляет рассматривать этот элемент, относящийся к приоритетным токсикантам, как поллютант глобального масштаба (Грановский, Хасенова и др., 2001).

Среднее содержание ртути в почвах мира оценивается примерно в 0,06 мг/кг. Среднее содержание Hg для глин и сланцев составляет  $4 \cdot 10^{-5}$  % (Войткевич, Кокин, 1990). Следует отметить, что относительно повышенные уровни этого металла типичны для многих почв северных районов Тюменской области. Это определяется ландшафтно-геохимическими условиями и особенностями пространственного сочетания (в т.ч. на локальном уровне) характерных для данной территории геохимических процессов (Карапетыанц, Дорожкуова, 2005).

Изучено содержание ртути в природных объектах фоновых территорий северотаежной зоны парка «Нумто». Природный парк «Нумто» расположен практически в центре западно-сибирского нефтегазодобывающего комплекса. Комплексный экологический мониторинг на территории парка ведется сотрудниками лаборатории ландшафтных и фитоценологических исследований ИПОС СО РАН с 1997 года (к.г.н. Московченко Д.В.). На территории парка велось разведочное бурение, имеются заброшенные буровые площадки, в связи с этим был проведен анализ основных компонентов природной среды на содержание тяжелых металлов, в том числе ртуть. На содержание ртути определялись пробы, отобранные в 1999 и 2006 гг. в южной части парка, на заброшенных буровых площадках и непосредственной близости от них.

Проведённые с 1995 г. исследования природных комплексов парка показали: в целом территория характеризуется избыточным увлажнением, высокой степенью заболоченности, развитием торфяников. Плоский рельеф и переувлажненность обусловили высокую заболоченность; характерная особенность ландшафтной структуры – чередование лесных и болотных комплексов, образующих сочетания с многочисленными болотами (Проект организации Природного парка..., 2000).

Определение ртути в собранном материале осуществлялось атомно-абсорбционным методом «холодного пара» с амальгамацией на золотом сорбенте на ртутно-гидридной приставке MHS-20 к прибору 3030В фирмы Perkin-Elmer в аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН (аналитик к.х.н. Бадмаева Ж.О.).

Ртуть в почвенном покрове распределяется неоднородно, большое влияние на закрепление её в почве оказывают органические вещества, рН среды, содержание карбонатов (Грановский, Хасенова и др., 2001). Содержание ртути в техногенных почвогрунтах приведены в таблице 1. Наиболее высокие концентрации Hg установлены в почвах, обогащенных органическим веществом, прежде всего, в

болотно-торфяных. В целом о результатах анализа почвенных образцов можно сказать, что они не превышают фоновые.

Таблица 1

**Содержание Hg в почвогрунте 2006 г**

№ п/п	Место отбора образца	Содержание Hg, мг/кг
1	0-5 см поверхностный слой почвогрунта; площадка разведочной буровой 1979г.	0,009
2	Слой 25-30 см; там же	0,017
3	Слой 50-55 см; там же	0,014
4	0-5 см поверхностный слой почвогрунта; там же возле устья скважины	0,025
5	Поверхностный слой почвогрунта; буровая 4727	0,01
6	Поверхностный слой почвогрунта; площадка буровой 4708	0,011
7	Слой 20-25 см; площадка буровой 4708	0,009
8	Слой 40-45 см; площадка буровой 4708	0,006
9	Почвогрунт буровой площадки 4715	0,011
10	Почвогрунт буровой площадки 46	0,008
(Дорожукова, Янин, Волох, 2000)	Тундровые слабogleевые гумусные почвы	0,055 (0,013-0,172)*
	Таежные поверхностные глеевые	0,029 (0,013-0,08)*
	Болотные торфяные	0,20 (0,02-0,28)*

\*- интервалы значений по распределению ртути в данных типах почв нефтегазоносных районов Тюменской области.

Процессы перераспределения ртути в малом цикле почва-растение усиливают депонирующую роль почвы и ее информативность для выявления загрязнения окружающей среды. В почвах большая часть ртути связана с гуминовыми кислотами и гумином, которые являются основной Hg-депонирующей фазой (Грановский, Хасенова и др., 2001).

В качестве растений биоиндикаторов выбраны мхи и лишайники, как организмы более непосредственно зависящие от факторов окружающей среды, которые используются в качестве индикаторов уровня атмосферного загрязнения. У лишайников практически отсутствует саморегуляция при накоплении поллютантов, то есть они относятся к безбарьерным или практически безбарьерным индикаторам, у которых концентрация химических элементов в тканях всегда пропорциональна их концентрации в окружающей среде. К безбарьерным индикаторам относятся и многие виды мохообразных, прежде всего сфагновые мхи (Природная среда..., 1995). Они не только поглощают, но и накапливают их в своих клетках. С точки зрения поглощения и накопления тяжелых металлов мхи представляются более активными, чем лишайники (Мэннинг, Федер, 1985). В качестве растений-мониторов использовались кустистый лишайник *Cladina stellaris*, эпифитный листоватый лишайник *Hypogimnia physodes* и сфагновый мох *Sphagnum fuscum*.

Содержание ртути в образцах лишайников в 1999 году колеблется в пределах 0,02-0,06 мг/кг, составляя в среднем 0,04 мг/кг, а в образцах 2006 г. среднее содержание - 0,02 мг/кг. Среднее содержание ртути в сфагновом мхе (1999 г.) составляет 0,076 мг/кг и находится в пределах допустимых значений.

В табл. 3 приведены данные по распределению ртути в донных отложениях озер и рек в 2006 году, отобранных в районах размещения буровых, значения которых не превышают фоновые.

Ведущее значение имеют процессы фиксации ртути органическим веществом почв и отложений, которые наиболее типичны для болотно-торфяных почв и оторфованных отложений озер. Определенную роль играет дополнительная поставка ртути местными источниками техногенного загрязнения, связанных с освоением месторождений углеводородного сырья. В ходе освоения и эксплуатации

необходимо учитывать, что северные районы Тюменской области характеризуются развитием озерно-болотных ландшафтов и болотно-торфяных почв, которые даже в естественных условиях отличаются повышенной способностью к аккумулярованию ртути (Дорожукова, Янин и др., 2000).

Таблица 2

**Содержание ртути (мг/кг) в пробах лишайников и мхов**

Годы	№ п/п	Место отбора проб а) <i>Cladina stellaris</i> (лишайник)	Содержание Hg, мг/кг
1999	1	Южная часть парка, район оз.Кевлор. Берег реки, березово-еловый кустарничково-зеленомошный лес	0,05
	2	Южная часть парка, район оз.Кевлор. 100 м от площадки разведочной буровой 1989 г. Елово-осиново-березовый лес	0,05
	3	Южная часть парка, район оз.Кевлор. Рядом с площадкой разведочной буровой 1991 г.	0,06
	4	Южная часть парка, район оз.Кевлор. Плоско-бугристое багульниково-лишайниковое	0,02
	5	Южная часть парка, район оз.Кевлор. Вблизи площадки буровой, елово-березовый лес.	0,04
	6	Южная часть парка, район оз.Кевлор. Старая промплощадка	0,04
	7	Южная часть парка, район оз.Кевлор. Площадка буровой, крупнобугристое кустарничково-лишайниковое болото.	0,04
2006	1	Район площадки разведочной буровой 1979г. 63°22'с.ш., 70°36'в.д.	0,024
	2	Район площадки разведочной буровой 1979г. 63°21', 70°43'	0,027
	3	Район площадки разведочной буровой 1979г. 63°20', 70°54'	0,012
	4	Окрестности буровой 4708	0,017
		б) <i>Hypogimnia physodes</i> (лишайник)	
2006	1	Район площадки разведочной буровой 1979г. 63°22', 70°41'	0,14
	2	Район оз.Мувенглор 63°22', 70°38'	0,14
		в) <i>Sphagnum fuscum</i> (сфагновый мох)	
1999	1	Южная часть парка, район оз.Кевлор. Рядом с площадкой разведочной буровой 1989г. Березово-еловый лес.	0,08
	2	Район оз.Мувенглор 63°21', 70°38'	0,072
Экогеохимия Западной Сибири, 1996		Лесостепной пояс предгорий и низкогорий (зеленые мхи)	0,109
		Горно-лесной (юго-восточная часть Горного Алтая)	0,056
Ровинский и др., 1982		Исландия мхи	0,024-0,53
		Исландия лишайники	0,022-0,24

Примечание: Данные о содержании ртути в пробах 1999г. взяты из отчета «Изучение состояния окружающей среды...» (1999).

Таблица 3

**Содержание ртути в донных отложениях**

№ п/п	Место отбора проб	Содержание Hg, мг/кг
1	р.Соромказым 63°19'с.ш., 70°56'в.д. (песок с включениями органики)	0,019
2	Озеро Танаешлор в районе размещения буровой 4708 63°19'с.ш., 70°51'в.д. (песок с включениями органики)	0,011
3	Озеро Мувенглор 63°22'с.ш., 70°37'в.д. (песок с включениями органики)	0,006
	Донные отложения озер (преимущественно с литогенной основой)*	0,008-0,04
	Донные отложения озер (в основном оторфованные)*	0,01-0,30

\* - Дорожукова С.Л., Янин Е.П., Волох А.А., 2000г.

Проведенные исследования позволяют сказать, что на начальном разведочном этапе освоения нефтяных месторождений на территории природного парка «Нумто» уровень загрязнения ртутью не превышает фоновых значений.

*Литература*

- Грановский Э.И., Хасенова С.К., Дарищева А.М., Фролова В.А.* «Загрязнение ртутью окружающей среды и методы демеркуризации», Алматы, 2001, 100с.
- Дорожукова С.Л., Янин Е.П., Волох А.А.* «Природные уровни ртути в некоторых типах почв нефтегазоносных районов Тюменской области», Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения, Тюмень:Изд-во ИПОС СО РАН, 2000.169с.
- Карапетянц В.М., Дорожукова С.Л., Ловчук Г.В., Санников С.А., Трофимов А.В.* Оценка состояния окружающей среды Южно-Киняминского месторождения (до начала освоения). – М.: ИМГРЭ, 2005.-219с.+16 цвет.вкл.
- Мэннинг У.Дж., Федер У.А.* Биомониторинг загрязнения атмосферы с помощью растений//Под ред.Л.М.Филипповой.Л.:Гидрометеиздат, 1985.с.117-127.
- В.Р.Цибульский, Э.И.Валеева, С.П.Арефьев и др.* Природная среда Ямала/ В 2-х томах. Т.1. Тюмень: Институт проблем освоения Севера СО РАН.1995.-168с.
- Проект организации Природного парка окружного значения «Нумто» в Белоярском районе Ханты-Мансийского Автономного округа, Т.1, Тюмень, 2000г.
- Ровинский Ф.Я., Бурцева Л.В., Петрухин В.А.* и др. Фоновое содержание свинца, ртути, мышьяка и кадмия в природных средах (по мировым данным)// Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л., 1982.Вып.1.с.14-35.
- Г.В.Войткевич, А.В.Кокин, А.Е.Мирошников, В.Г.Прохоров.-М.* Справочник по геохимии/.: Недра, 1990.-480с.:ил.
- Отчет «Изучение состояния окружающей среды природного парка окружного значения «Нумто»: эколого-биологические и ландшафтные исследования северного и южного водоразделов»/ Отв.исполнитель Валеева Э.И., Тюмень, 1999.-43 с.
- Экогеохимия Западной Сибири. Тяжелые металлы и радионуклиды/Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1996. 248с.

## МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ТОРФЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА (НА ПРИМЕРЕ ВЕРХОВОГО ТОРФЯНИКА)

Чугурова А.А.

*Институт геологии и минералогии, Новосибирск*

Обычно верховое болото не связано с грунтовыми водами и существует за счет поступления влаги из атмосферных осадков. Верховое болото имеет бедное минеральное питание, чем обусловлена и низкая зольность торфа (зольность верхнего слоя составляет в среднем менее 4%). Таким образом, верховые болота, имеющие атмосферное питание, являются удобным объектом для исследований загрязнения атмосферы и для подсчёта количества принесённых из атмосферы химических элементов (Лукашев, 1971).

Для определения микроэлементного состава торфяников мы исследовали монолит торфяного разреза болота Очковое (51 29 664 сев.шир. и 104 52 798 вост. долг.), находящегося на территории Байкальского заповедника (пос. Выдрино, респ. Бурятия). Болото располагается на приозёрной террасе между озерами Байкал и Очковое, в междуречье рек Осиновки и Выдринки. Торфяной массив мощностью более 2-х метров (возраст  $5560 \pm 125$  лет по  $^{14}\text{C}$ ) заложен на террасе из глины, песка, галечника и находится выше уровня оз. Байкал и др. рек и озёр на 30 метров. Такая особенность расположения торфяника даёт возможность сделать вывод о том, что определяющим фактором привноса микроэлементов на поверхность болота являются атмосферные выпадения. Полученные нами значения влажности изученных торфяных горизонтов (85,5-93,5%) являются высокими и свидетельствуют об хорошей обводнённости и недостаточно интенсивного испарения.

Существование межгорных впадин и межгорных долин, форма и степень орографической выраженности сильно влияют на местную циркуляцию воздушных масс. Серьёзную угрозу экосистемам заповедника представляют аэровыбросы промышленных предприятий региона, региональных источников загрязнения атмосферы. Специфика атмосферного переноса в Байкальской котловине такова, что на северный макросклон Хамар-Дабана вместе с обильными осадками (порядка 1000 мм/год) приносятся химические элементы, содержащиеся в промышленных выбросах не только ближайшего Байкальского ЦБК (в 60 км от заповедника), но и более удалённых предприятий Ангарско-Иркутского промышленного узла. Наличие в пылегазовых выбросах большого количества сернистых соединений приводит к сильному закислению жидких осадков (Ветров, 1997). Так, измеренный на месте отбора монолита рН болотных вод составил 4,3-5,6-6,6 по мере продвижения вглубь.

Такие значения рН отражают, главным образом, и процесс торфообразования, при котором под действием микрофлоры происходит трансформация растений – торфообразователей с одновременным формированием химического состава болотных вод. Активность микрофлоры возрастает по мере образования кислой среды, а следовательно и в процессе оторфованности растений, при котором образование кислотных групп химических соединений опережает поступление нейтрализующих компонентов (Лукашев, 1971). Это и служит основной причиной кислой среды болотных вод. Но, также, не следует забывать о химическом составе атмосферных выпадений в данном регионе. Более щелочная среда (6,6) в глубоких (до 60 см) слоях торфяника, вероятно, обуславливается меньшим доступом кислорода в нижние горизонты и, следовательно, меньшей активностью аэробных микроорганизмов (Денисенков, 2000).

В связи с существующей геохимической обстановкой в торфяной залежи,

накопление микроэлементов по разрезу по мере нарастания торфа и усиления атмосферного фактора привноса минерального вещества, имеет свои особенности.

Предоставленный для изучения разрез торфяной залежи с болота Очкового был вырезан с глубины 60 см и разделён по горизонтам по 1-2 см. Также был сделан двукратный отжим вод по горизонтам. Далее, пласты торфа полностью высушивались и озолялись в муфельной печи (в течении 8 часов при температуре 450°C). Определение содержания элементов проводилось атомно- абсорбционным методом, методом гамма-спектрометрии и рентгено-флуоресцентным на базе лаборатории Геохимии редких и благородных металлов и экогеохимии ОИГМ СО РАН. Отстроенные спектры распределения экологически значимых элементов Cd, Pb, Cu, Ni, Mn, Cr, Co и др. в торфе (рис. 1) имеют неоднозначный характер кривых как между собой, так и в сравнении с графиком зольности (рис. 2).

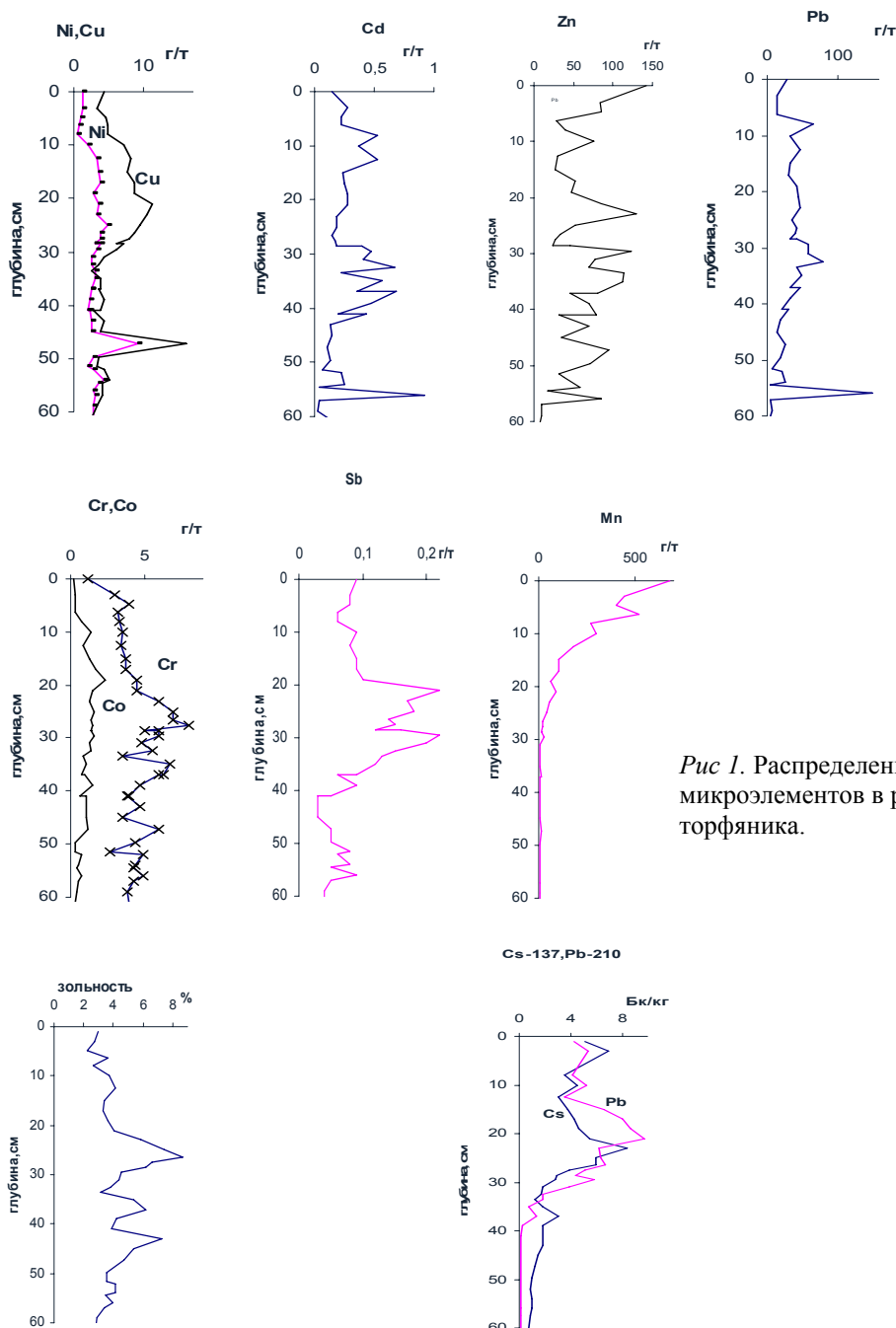


Рис. 1. Распределение микроэлементов в разрезе торфяника.

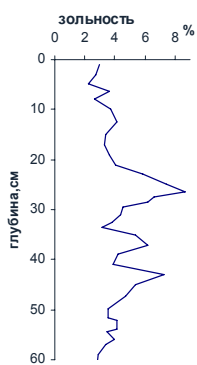


Рис.2. Распределение зольности по разрезу.

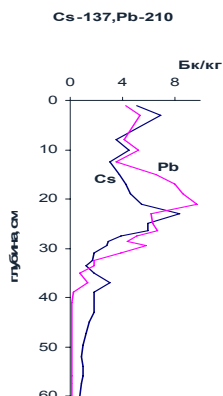


Рис.3. Распределение Cs-137 и Pb-210.

График зольности изучаемой торфяной залежи верхового болота Очковое имеет выраженные пики с более высокими значениями зольности (относительно 4% - на верховых болотах) для горизонтов- (22-32)см, (34-37)см, (42-48)см.

Биофильные элементы Ca, Fe, P, K, Mg, Na, Mn, Zn, Cu присутствуют в растениях как внутренний ресурс и могут поступать с питанием извне, а далее участвовать в биохимических процессах жизнедеятельности растений (Денисенков,2000). В золе торфа также фиксируются микроэлементы: Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Sb,искусственные Cs-137 и Pb-210 (рис. 3), являющиеся продуктами антропогенной деятельности(активность которой определяется в основном последним столетием) и их перераспределение по разрезу связано с индивидуальными особенностями элемента и с изменением условий среды(Алексеев,2000).

Полученные данные по ботсоставу торфяных отложений (в лаборатории Института исследования экологических и экогеохимических систем г. Томска) свидетельствуют об различных условиях образования и режима питания болота. Так, до глубины 38см (с преобладанием сфагнового мха) болото имеет только атмосферное питание, ниже 38-го горизонта (древнее 700 лет) болото развивалось как мезотрофное (отношение осоки и сфагнового мха сопоставимы). Поэтому (38-42)см выделяются нами в качестве геохимического барьера биогенного происхождения, а также как водоупорный горизонт вследствие уплотнения. Этот факт иллюстрируется присутствием Cs-137 и Pb-210 от 0 до 38 горизонта в резко отличимых концентрациях, чем ниже 38-го горизонта. Важно отметить, что мы наблюдаем присутствие современных искусственных нуклидов в горизонтах, сформированных во временном интервале до 700 лет (стадия развития болота с атмосферным питанием), а сильная обводнённость привела к «размазыванию», рассредотачиванию содержания элементов по разрезу из-за хорошей проницаемости.

Содержания элементов в воде не велики и качественной смысловой нагрузки не несут, поэтому концентрации малоподвижных экологически значимых элементов Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co, Zn мы связываем в главной мере со спецификой атмосферного аэрозоля в разные геологические эпохи.

Как видно из графиков (рис.1, 2, 3) пики по зольности коррелируют с кривыми по Cr, Co, Zn (в большей степени) и с кривыми распределения Cu, Ni, Cd, Pb (в меньшей степени).

Для биофильных элементов -щелочных и щелочно-земельных (Ca, K, Ba, Sr и Mn, Rb,Cs) и Mn наблюдается тенденция к увеличению их содержания в верхних слоях ( по данным рентгено-флуоресцентного анализа и атомно-абсорбционного), что объясняется «вытягиванием» их растениями с более глубоких горизонтов в условиях изменения кислотно-щелочной среды в горизонте 38-40 см (рис. 1 ).

#### *Литература*

- Ветров В.А., Кузнецова А.И.* Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. Изд. СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1997. 234 с.
- Лукашев К.И.* Геохимия озёрно-болотного литогенеза. Изд. «Наука и техника», 1971. 96-207 с.
- Денисенков В.П.* Основы болотообразования. СПб.: Изд. С.-Петербур. Ун-та, 2000.224 с.
- Алексеев В.А.* Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. 627 с.



## МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ

**Шангареева О.В.**

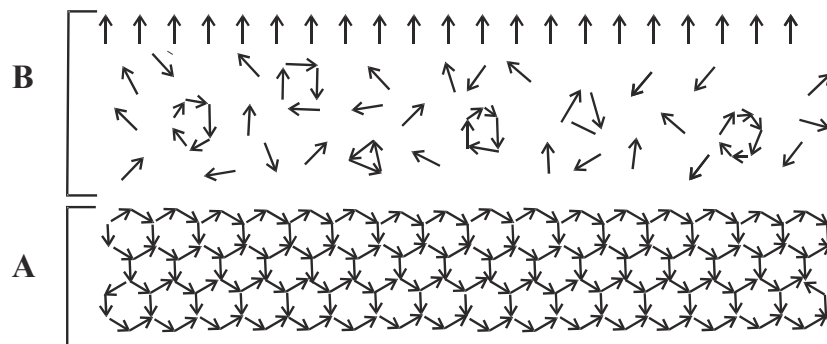
*Институт мерзлотоведения СО РАН, Якутск*

Для решения практических задач поисковой геохимии, интерпретации геохимической информации необходимо целенаправленное проведение как геохимических, так и физико-химических экспериментальных исследований. При проведении моделирующих экспериментов геохимии получают ориентировочные, качественные оценки процессов. Результаты физико-химических исследований позволяют расширить представление о моделях равновесных состояний, закономерностях распределения содержащих тот или иной элемент химических веществ между сосуществующими твердыми и жидкими фазами, что, в свою очередь, дает понятие об основной тенденции перераспределения химических элементов в гетерогенной среде. Одной из главных задач в геохимии мерзлых пород является изучение характера миграции ионов, формирующих геохимические ореолы месторождений.

Миграция микроэлементов в мерзлых системах осуществляется главным образом по жидкоподобным пленкам, существование которых обусловлено термодинамическими условиями на границах раздела фаз. Такая квазижидкая прослойка формируется, например, на границе раздела включений дисперсного льда с воздухом, с другой частицей льда, с минеральными или органическими дисперсными составляющими породы (Федосеева, 2003). По современным представлениям «незамерзшая пленка» воды состоит из воды, адсорбированной на поверхности минеральных частиц, а также квазижидкой пленки поверхности включений льда. Причем первая формируется за счет ориентирующего влияния активных групп гидрофильной поверхности твердых компонентов грунта, а вторая является структурой, переходной между структурой воды в твердой и жидкой фазе.

Впервые идея о существовании квазижидкого слоя на поверхности льда была предложена в 1850 году Фарадеем, что совершенно противоречило существовавшей в то время теории о таянии льда под давлением. Дискуссия по этому поводу продолжалась довольно долго, в конце концов, исследователи сошлись на том, что имеющихся к тому времени сведений о структуре твердых веществ не достаточно для объяснения данного явления (Drost-Hansen, 1967).

Количественная теория была предложена австралийским ученым Флетчером (Маэно, 1988). Исходя из того, что на поверхности обычной воды достаточно большое число ее дипольных молекул расположены упорядоченным образом, Флетчер высказал предположение о наличии упорядоченного слоя молекул и на поверхности льда (рис. 1)



А - внутренняя область кристалла льда; В - квазижидкий слой

Стрелки указывают ориентацию дипольных молекул

Рис. 1. Строение жидкоподобного слоя согласно теории Флетчера

Тогда на этой поверхности должен существовать слой некоторой толщины с переходной структурой. Из теории Флетчера следует, что квазижидкий слой возникает мгновенно при температуре около  $-6^{\circ}\text{C}$ , толщина которого изменяется в пределах нескольких сотен ангстрем, причем при приближении к точке плавления она резко возрастает.

Существование жидкоподобного слоя и его свойства должны проявляться при изучении фундаментальных физических свойств самой поверхности. К наиболее изученным работам по жидкоподобной пленке можно отнести исследования методом ядерного магнитного резонанса (Квливидзе, 1970, 1974). Квливидзе В. И. и ее коллегами были получены данные относительно толщины квазижидкого слоя на поверхности при изучении мелкодисперсного льда методом ЯМР (рис. 2).

Существование жидкоподобной пленки на поверхности льда в настоящее время является общепризнанным фактом. Однако имеющиеся в литературе данные физических исследований раскрывают в основном общий характер этой среды, зависимость некоторых ее свойств от температуры, гидрофильности-гидрофобности граничащих со льдом фаз. Свойства жидкоподобной пленки на поверхности льда и ее роль в переносе химических веществ практически не изучены. Очевидна необходимость проведения физико-химических экспериментов для определения ее характерных свойств жидкоподобной пленки, что позволит оценить роль поверхности льда в миграции химических веществ в мерзлых системах.

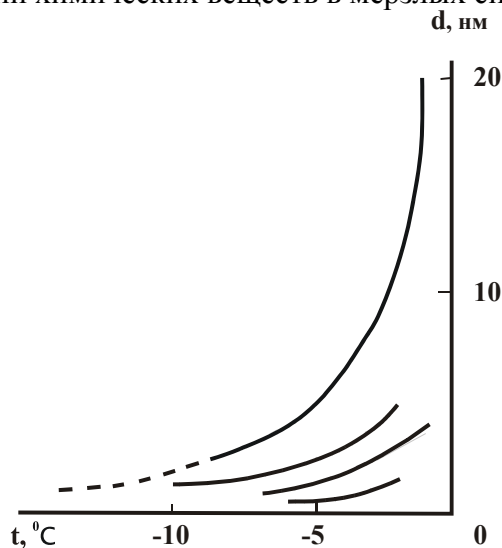


Рис. 2. Зависимость толщины жидкоподобной пленки в мерзлых образцах от температуры на границе льда с воздухом (1,2), силикагелем (3), тефлоном (4) с удельной поверхностью: 1 (1), 30 (2,4), 20 м<sup>2</sup>/г (3) (Kvlividze et al., 1974)

Актуальность изучения электропроводности мерзлых пород от условий среды, в частности, от температуры обусловлена тем, что это позволяет выявлять особенности характера миграции ионов в этих породах, кроме того, физико-химическим закономерностям, определяющим процесс миграции веществ, до сих пор уделено мало внимания.

Ранее в Институте мерзлотоведения СО РАН были проведены эксперименты, связанные с изучением свойств жидкоподобной пленки. Они были основаны на изучении электропроводности замороженного речного песка, насыщенного растворами хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов в интервале температур  $-2 \div -15^{\circ}\text{C}$  (Федосеев, 1998). Из полученных результатов можно предположить, что миграция солей в мерзлых грунтах может происходить, даже тогда, когда естественные температуры ниже их эвтектических температур.

Было также показано (Федосеева, 2003), что сорбция дисперсным льдом органических веществ из гидрофобных органических растворителей и соединений некоторых микроэлементов из водных растворов обусловлено растворяющими свойствами квазжидкой поверхностной пленки льда.

Для получения более полных данных о свойствах жидкоподобной пленки поверхности льда существует необходимость исследования влияния температуры на электропроводность замороженных растворов солей с гидрофобным порошкообразным наполнителем. В качестве наполнителя будет использован порошок фторопласта. Введение порошка необходимо для увеличения удельной поверхности льда. Кроме того, вследствие высокой степени гидрофобности, фторопласт не оказывает заметного влияния на свойства прилегающих к его поверхности молекул воды. Таким образом, система становится эквивалентной системе лед-воздух или лед-гидрофобный растворитель, поэтому все ее физико-химические проявления могут быть отнесены к собственно жидкоподобной «неавтономной» (Птицын, 1998) фазе на поверхности кристаллов льда. Можно считать, что при минимальном содержании воды в системе удельная поверхность льда близка к величине удельной поверхности порошка. При этом существует возможность оценить толщину жидкоподобной пленки при различных температурах поверхности льда.

#### *Литература*

- Квлидзе В.И., Киселев В.Ф., Ушакова Л.А.* О существовании квазжидкой пленки на поверхности льда // Докл. АН СССР. – 1970. – Т. 191. – С. 1088-1090.
- Мазно Н.* Наука о льде: Пер. с яп. – М.: Мир, 1988. – 231 с., ил.
- Птицын А.Б.* Особые свойства пленочных растворов и их роль в геохимических процессах // Геохимия. – 1998. - № 12. – С. 1291-1297.
- Федосеев Н.Ф.* Некоторые физико-химические особенности поверхностного слоя льда // Проблемы геокриологии. – Якутск: Изд-во СО РАН, 1998. – 210 с.
- Федосеева В.И.* Физико-химические закономерности миграции химических элементов в мерзлых грунтах и снеге. – Якутск: ИМЗ СО РАН, 2003.
- Drost-Hansen W.* The water-ice interface as seen from the liquid side // J. Coll. Interface Sci. – 1967. – V. 25. – P. 131 – 160.
- Kvividze V.I., Kisilev V.F., Kurzaev A.V., Ushakova L.A.* The mobile water phase on ice surfaces // Surface Sci. – 1974. – V. 44. – P. 60 – 68.

**СОСТАВ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НЕФТЕЙ  
ИРЕЛЯХСКОГО ГНМ И ВОЗМОЖНЫЕ СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ**

**Иванова И.К.<sup>1</sup>, Шиц Е.Ю.<sup>1</sup>, Рыкунов А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск*

<sup>2</sup>*Якутский государственный университет, Якутск*

В настоящее время на территории Якутии в опытно-промышленной эксплуатации находятся нефтяные залежи Талаканского, Среднеботуобинского и Иреляхского месторождений Непско-Ботуобинской антеклизы. Следует отметить, что эти газонефтяные месторождения расположены в зоне сплошного распространения многолетнемерзлых пород. Поэтому для продуктивных горизонтов присущи регионально прослеженные низкие пластовые температуры (10-15<sup>0</sup>С) и аномально низкие пластовые давления. Нефти Непско-Ботуобинской антеклизы являются малосернистыми и имеют преимущественно метановый состав (41-73%), повышенное содержание асфальтенов (до 11%) и смол (до 43%) (Каширцев, 2003). В процессе эксплуатации нефтедобывающих скважин при понижении температуры и давления, сопровождающихся разгазированием нефти, происходит резкое снижение растворимости в ней парафинов, асфальтенов и смолистых веществ (АСПО), что в сочетании с шероховатостью поверхностей стенок насосно-компрессорных труб (НКТ), ведет к интенсивному осаждению АСПО на поверхности добывающего оборудования и в призабойной зоне пласта (ПЗП). В результате происходит снижение притока жидкости к забою и повышение гидравлических сопротивлений скважин.

Негативные последствия образования АСПО обусловили разработку огромного количества способов борьбы с этим явлением: механических, термических, физических, химических и микробиологических (Мазепа, 1966; Бабалян, 1972). Однако, применение тех или иных методов зависит от условий на конкретных месторождениях. Например, применение биотехнологических методов ограничивается высокими пластовыми давлениями, газовыми факторами, повышенным содержанием сероводорода в нефти и температурой выше 40...50<sup>0</sup>С. Магнитная обработка имеет свои требования к обрабатываемой среде, такие как жесткость и минерализация попутной воды, газовый фактор (до 200м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>) и т.д. Электрические методы имеют довольно сложное наземное оборудование для подачи электроэнергии в подземные нагревательные установки. Таким образом, наиболее приемлемым и подходящим способом борьбы с АСПО в условиях аномально низких пластовых давлений и температур может являться использование композиционных растворителей.

Основное назначение обработок призабойной зоны с использованием растворителей – разрушение водонефтяных эмульсий в ПЗП и удаление АСПО. Как известно, большинство углеводородных растворителей (газовый бензин, ароматические углеводороды, нефтяные дистилляты и т.д.) хорошо разрушают водонефтяные эмульсии, а также растворяют АСПО, образующиеся в НКТ, и не выделяют их после охлаждения раствора.

В результате анализа проб АСПО со скважин Иреляхского месторождения установлено, что отложения главным образом относятся к парафиновому типу. Исследованием эффективности разрушения АСПО органическими растворителями

установлено, что наиболее эффективно разрушают структуру АСПО низкокипящие алифатические углеводороды (УВ) – гексан и петролейный эфир 40/70. Наиболее трудно-разрушаемые компоненты АСПО – асфальтены и парафины. То, что АСПО Иреляхского месторождения эффективно разрушаются под воздействием фракции низкокипящих парафиновых УВ, во многом связано с их составом, в котором преобладают высокоплавкие парафиновые УВ.

Парафинистый тип отложений и как следствие – их невысокая полярность указывают на то, что основу композиции для разрушения структуры АСПО должны составлять низкокипящие парафиновые УВ (базовые растворители). Для повышения эффективности к базовым растворителям, как правило, добавляют присадки. Присадки усиливают диспергирующую, растворяющую и сольватирующую функцию базовых растворителей. Для растворяющей и сольватирующей способности к базовым растворителям добавляют концентраты ароматических углеводородов. В качестве присадки, обладающей детергентно-диспергирующими свойствами, обычно, используются ПАВ.

Таким образом, на основе изучения химического состава АСПО нефтей Юго-Западной Якутии можно эмпирическим путем осуществить подбор композиционного растворителя для очистки НКТ от парафиноотложений.

#### *Литература*

- Каширцев В.А.* Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. РАН. Сиб. отд-ние. Объед. ин-т физико-техн. проблем Севера. Ин-т проблем нефти и газа; Отв. ред. А.Э. Конторович. - Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. - 160 с.
- Мазена Б.* Защита нефтепромыслового оборудования от парафиноотложений. -М.: Наука, 1966.
- Бабалин Г.* Борьба с отложениями парафина. – М.: Недра, 1972.

## ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ ЛЕТОПИСЬ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УРАНА В ВОДЕ ПАЛЕО-БАЙКАЛА ЗА ПОСЛЕДНИЕ 100 ТЫС. ЛЕТ

Жученко Н. А., Чебыкин Е. П., Гольдберг Е. Л., Степанова О. Г.

*Лимнологический институт СО РАН, Иркутск*

Исследование донных осадков оз. Байкал очень интересны с точки зрения реконструкции климатов прошлого на территории континентальной Азии. В настоящее время найден ряд чувствительных к климату индикаторов, отражающих изменения продуктивности озера в прошлом, растительности и вариабельности источников поставки терригенного материала (Гольдберг и др., 2001). Недавно было показано, что изотопы урана в этом ряду занимают особое место, поскольку их содержание в осадках симбатно связано с объемом речного палеопритока, что позволило реконструировать изменения влажности климата в Восточной Сибири (Гольдберг и др., 2005; Чебыкин и др., 2004). Геохимическая модель поступления и седиментации урана в осадки оз. Байкал была предложена в работе Эджигтона (Edgington) (Schwarcz et.al., 1989), с целью их прямого датирования, поскольку и в воде современного Байкала, и в поверхностных осадках был обнаружен существенный избыток  $^{234}\text{U}$  по отношению к  $^{238}\text{U}$ . В единицах активностей современное отношение в водах озера  $A4/A8 = 2$  (Чебыкин и др., 1996, 2004). Превышение отношения  $A4/A8$  в осадках над его равновесным значением ( $A4/A8 = 1$ ) связано с наличием в осадках аутигенного урана, который поступает из водного тела озера. Каков бы ни был истинный механизм седиментации растворенного урана в осадки, аутигенный уран в донных осадках должен наследовать изотопный состав урана, растворенного в воде озера на момент захоронения.

Целью настоящей работы было получение высокоразрешающей летописи изотопного отношения аутигенного урана  $\beta = (A4_{\text{aut}}/A8_{\text{aut}})_{t=0}$  в осадках и, соответственно, в воде оз. Байкал за последние 100 тыс. лет и доказательство вариабельности этого отношения при изменении климата в отличие от ситуации с водами океана (Schwarcz et.al., 1989).

Изотопные измерения были выполнены на осадках керна VER-99-1 st2 GC, взятого на склоне подводного Академического хребта, разделяющего центральную и южную котловины озера Байкал. Керн покрывает интервал более 100 тысяч лет. Описание керна и высокоразрешающие летописи изотопов суммарного урана в осадках приведены в работе (Чебыкин и др., 2004). Аутигенный уран экстрагировали из осадка 1%-ным  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Точность определения изотопных отношений была не хуже 0,5%, а абсолютных содержаний не хуже 2%. Изотопное отношение  $A4_{\text{aut}}/A8_{\text{aut}}$  аутигенного урана в осадках определяли по данным  $A4_{\text{extr}}/A8_{\text{extr}}$  в экстрактах после корректировки данных на загрязнение экстрактов терригенной компонентой. Загрязнение отслеживали по содержанию  $^{232}\text{Th}$  и ряда других кластогенных элементов в экстрактах. Оценка проводилась через соотношения:

$$A4_{\text{aut}}/A8_{\text{aut}} = (A4_{\text{extr}}/A8_{\text{extr}} - \omega) / (1 - \omega) \quad (1),$$

$$\omega = ({}^{232}\text{Th}_{\text{extr}}/3)/{}^{238}\text{U}_{\text{extr}} \quad (2),$$

где  $\omega$  – доля терригенного урана в экстрактах.

Мы использовали априорное значение  ${}^{232}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$  отношения в терригенной части осадка ( ${}^{232}\text{Th}/{}^{238}\text{U} = 3$ ) как кларковое для глин (Гейлор, Мак-Леннан, 1988). Этот способ позволяет оценивать  $A4_{\text{aut}}/A8_{\text{aut}}$  для каждого отдельного экстракта и ошибка определения тем меньше, чем меньше доля терригенного урана в экстракте. При этом ошибки определения отношения  $A4_{\text{aut}}/A8_{\text{aut}}$ , связанные с терригенным загрязнением экстрактов минимальны. Именно эти оптимальные условия и были

использованы для получения высокоразрешающей летописи  $A_{4\text{aut}}/A_{8\text{aut}}$  на 500 горизонтах в осадках исследуемой колонке (Чебыкин и др., 2004).

На рис. 1а приведена полученная высокоразрешающая летопись измеренного отношения  $A_{4\text{aut}}/A_{8\text{aut}}$  в осадках оз. Байкал за последние 100 тысяч лет. Здесь же (рис. 1б) приведено рассчитанное изотопное отношение урана в осадках в момент их захоронения  $\beta = (A_{4\text{aut}}/A_{8\text{aut}})_{t=0}$ , которое наследуется из водного тела озера и отражает исходное неравновесие изотопов урана в палеоводах Байкала. Коррекция проведена в соответствии с уран-урановым геохронометром по формуле:

$$\beta = (A_{4\text{aut}}/A_{8\text{aut}})_{t=0} = (A_{4\text{aut}}/A_{8\text{aut}} - 1) / \exp(-\lambda_4 t) + 1 \quad (3).$$

где  $\lambda_4$  – постоянная распада  $^{234}\text{U}$ ,  $t$  – возраст горизонта. Глубинно-возрастная шкала исследованной колонки получена нами ранее в (Чебыкин, 1996; Schwarcz, 1989).

Из рис. 1а, 1б видно, что изотопное отношение урана в осадках и, соответственно в палеоводах озера не остается постоянным во времени в отличие от этого отношения в океанских водах (Schwarcz, 1989). Следовательно, предположение об инвариантности этого отношения, принятое в модели поставки и седиментации урана в оз. Байкал (Чебыкин, 1996), ошибочно. Кроме того, индикаторы продуктивности озера: содержание диатомовых водорослей, спикул губок и влажности осадка, прекрасно коррелируют с изотопным отношением урана в палеоводах озера (рис. 1б-1д). Этот факт, как и факт хорошей корреляции полученных летописей оз. Байкал с глобальным объемом ледовых щитов (рис. 1е, Bassinot et. al, 1994), предполагает, что отклик изотопного отношения урана в водах обусловлен глобальными климатическими изменениями, несмотря на небольшую асинхронность регионального отклика. В глобально теплые межледниковые периоды наблюдается максимальное отклонение от равновесия изотопов урана в водах. Величина  $\beta$  в эти периоды, как и в современном Байкале равна  $\sim 1,9-2$  (Чебыкин, 1996, 2004). В периоды глобальных оледенений степень неравновесия изотопов урана в палеоводах уменьшается,  $\beta$  в эти периоды составляет  $\sim 1,15-1,17$ .

Разумно полагать, что урановое неравновесие в воде озера отражает процессы в его водосборе. В настоящее время отношение изотопов урана в водах основного притока озера – р. Селенге равно 2,15-2,3, в то время как в водах северных притоков это отношение  $\sim 1,3$  (Чебыкин, 1996, 2004). В воде других притоков, поставляющих в озеро около 22% воды, изотопное отношение и содержания урана не измерялось (Чебыкин, 1996). Таким образом, наблюдаемое в водах озера отношение изотопов урана зависит от соотношения потоков урана, поступающих в озеро из разных источников: р. Селенги и других притоков и с водами, образующимися при таянии ледников. В периоды глобальных оледенений и похолоданий речной приток в оз. Байкал резко сокращался (Гольдберг, 2005; Чебыкин, 2004). Наиболее сильно в эти периоды, должен был иссякать речной приток из полуаридной Монголии, т.е. р. Селенги.

Найденное нами минимальное значение  $\beta$ , полученное выше (1,15-1,17) для максимумов ледниковий МИС 2 и МИС 4 (рис. 1б), предполагает наличие источника вод с уран-урановым отношением меньшим или равным  $\sim 1,17$ . Сегодня такие источники в водосборе озера нам неизвестны, т.к. все известные источники вод характеризуются большими отношениями. Однако можно полагать, что ими являлись либо “неисследованные” притоки, либо воды, поставляемые при таянии ледников, если содержание урана в них достаточно разумное.

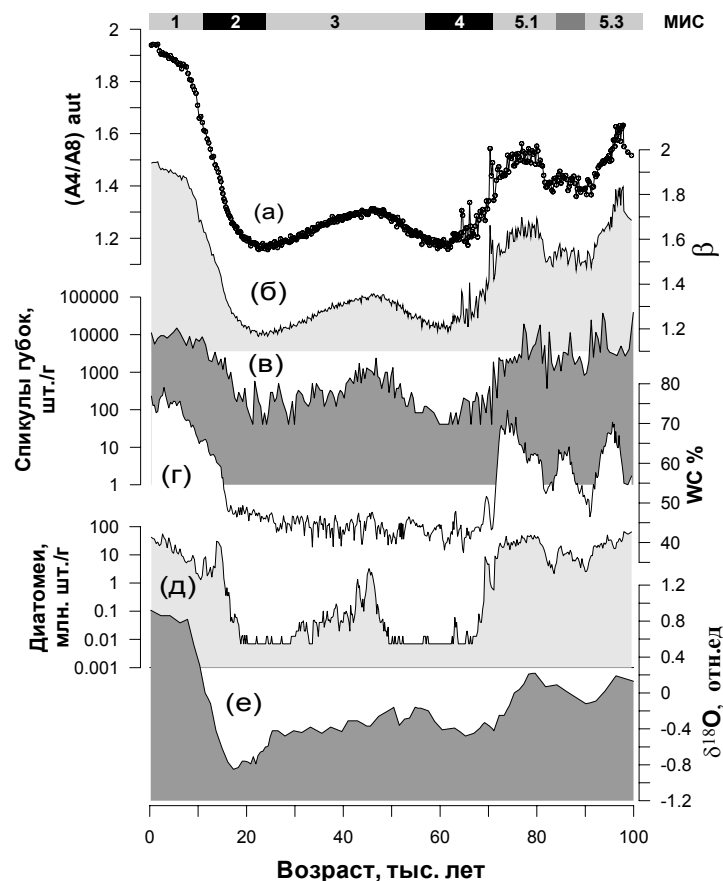


Рис. 2. Палеолитописи колонки VER-99-1 st2-GC из оз. Байкал на абсолютной U-Th шкале (Гольдберг и др., 2005; Чебыкин и др., 2004). (а) – отношение изотопов аутигенного урана в осадках  $A4_{aut}/A8_{aut}$ , (б) – отношение изотопов урана в водах озера на момент захоронения осадка  $\beta = (A4_{aut}/A8_{aut})_{t=0}$ , (в) – содержание спикул губок в осадке (логарифмическая шкала), (г) – влажность осадка WC% (Чебыкин и др., 2004), (д) – содержания створок диатомей в осадке (Чебыкин и др., 2004) (логарифмическая шкала), (е) –  $\delta^{18}O$  в бентосных фораминиферах – индикатор объема глобальных ледовых щитов. МИС – морские изотопные стадии (Bassinot et al., 1994)

Авторы благодарят академика Грачева М.А. за инициирование и поддержку этой работы и Вейнберг Е.В. за анализ содержания спикул губок в образцах исследованного керна.

Работа поддержана грантами РФФИ 04-05-64395, 06-05-91576-ЯФ, программой Президиума РАН 16.8, и ИНТАС-СО РАН 06-1000013-9271.

#### Литература

- Гольдберг Е.Л., Федорин М.А., Грачев М.А., Золотарев К.В., Хлыстов О.М. // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 1-2. С. 76-86.
- Гольдберг Е.Л., Чебыкин Е.П., Воробьева С.С., Грачев М.А. // ДАН. 2005. Т. 400. № 1. С. 72-77.
- Чебыкин Е.П., Эджингтон Д.Н., Гольдберг Е.Л., Федорин М.А., Куликова Н.С., Железнякова Т.О., Воробьева С.С., Хлыстов О.М., Левина О.В., Зиборова Г.А., Грачев М.А. // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 5. С. 539-556.
- Чебыкин Е.П., Robbins J.A., Colman S.M., Orlandini K.A., Gustin M.-P. // Earth Planet. Sci. Lett. 1996. V. 142. P. 29-42.
- Schwarcz H.P., Latham A.G. // Chem. Geol. (Isotope Geosci. Section). 1989. V. 80. P. 35-43.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее свойства и эволюция, М.: Мир, 1988. 384 с.
- Bassinot, F.C., Labeyrie, L.D., Vincent, E., Quidelleur, X., Shackleton, N.J., Lancelot, Y. // Earth Planet. Sci. Lett. 1994. V. 126. № 1-3. P. 91-108.
- Чебыкин Е.П., Гольдберг Е.Л., Куликова Н.С., Жученко Н.А., Степанова О.Г., Малопевная Ю.А. Прямой метод определения изотопного состава аутигенного урана в донных отложениях оз. Байкал // отправлено в печать.



# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА СПИН-СЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ MgO.

Лазебных В. Ю., Сеница Л. Н., Мысовский А. С.  
*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

## I. Введение.

Эффект спин - селективной адсорбции водяного пара на поверхности окиси алюминия был обнаружен около 10 лет назад (см. например Конюхов В. К. и др. 2002). Параллельная ориентация спинов обоих ядер атомов водорода (протонов) в молекуле воды приводит её в состояние орто - модификации, а антипараллельная – в состояние пара – модификации. Отношение статистических весов для орто- и парасостояний равняется 3, поэтому в равновесном водяном паре при нормальных условиях содержание орто-изомеров в 3 раза превышает содержание пара-изомеров. Поскольку переходы между орто- и пара - состояниями молекулы запрещены, водяной пар является, по существу, смесью орто- и пара-фракций.

Из экспериментальных данных известно, что при взаимодействии водяного пара с поверхностями ряда материалов коэффициенты адсорбции для орто- и пара-фракций оказываются различными. Именно этот эффект и носит название «спин-селективной адсорбции». Данный эффект приводит (например, при пропускании через пористый материал) к отклонению от равновесного отношения орто/пара-фракций. Предполагается, что данный эффект может наблюдаться в реальной атмосфере, что способно привести к заметным вариациям её радиационных характеристик. Данный эффект наблюдался также для лиофильных ДНК, лизосомов (Потехин и др. 2005), что дает право предположить то, что данный эффект используется клетками.

На сегодняшний день существуют теоретические работы, в которых делается попытка качественного описания данного явления (Конюхов, 1998, 2003). Однако количественное теоретическое описание до сих пор отсутствует. В этой связи целью данной работы является изучение возможности спин - селективной адсорбции водного пара на поверхности MgO методами квантовой химии.

## II. Метод.

Для данного теоретического исследования была избрана следующая стратегия:

1. Квантово-химический расчет адсорбированной на поверхности кристалла молекулы воды (без учета ядерных спинов) Установление равновесной конфигурации (или конфигураций) адсорбированной молекулы;
2. Вращение адсорбированной молекулы не является свободным – молекула оказывается заключенной в потенциале, зависящем от углов поворота. Мы планируем рассчитать данный потенциал и исследовать его форму (число и глубину минимумов, барьеров между ними).
3. Для расчета потенциала будет использована специально оптимизированная угловая сетка. Решено было использовать углы Эйлера, так как через них D функции записываются наиболее просто.
4. Необходимо записать вращательный гамильтониан в виде матрицы в базисе функций Вигнера. Диагонализация гамильтониана дает собственные значения – энергии вращательных уровней, и собственные вектора – сами состояния. Нижайшее по энергии состояние четное относительно перестановки протонов

будет основным для пара, а нечетное – для ортоводы. Таким образом нам удастся определить разность энергий адсорбций для орто и пара воды.

Для расчета использовался метод внедренного кластера. Поверхность MgO квантового кластера  $Mg_nO_n$ , где  $n$  принимало значение 10 и 17, окружалась точечными зарядами, локализованными в узлах решетки, и на расстоянии  $7 \text{ \AA}$  от любого атома кластера на  $Mg^{2+}$  были установлены псевдопотенциалы LANL1.

Использовался базис 6-31G и 6-311G на всех атомах кластера, с добавленными D функциями на следующие атомы ( $Mg_{2,4}O_{1,3}$ , а также на кислород воды, рис. 1.). Кроме атомов воды и помеченных на рисунке 1 решетки всё остальное замораживалось.

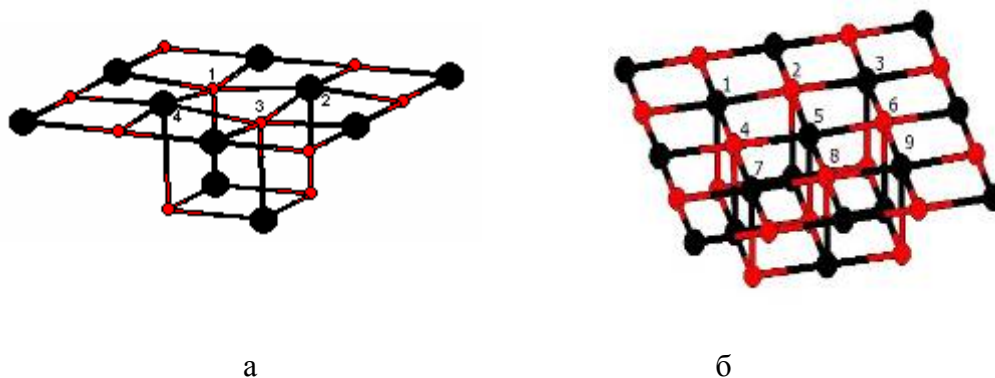


Рис.1. а – кластер  $Mg_{10}O_{10}$ , б – кластер  $Mg_{17}O_{17}$ .

### III. Результаты расчета.

Параметры рассчитанных конфигураций адсорбированной молекулы воды приведены в таблице 1. Энергия приведена в eV, углы в градусах, расстояния в ангстремах. Всего было проведено 2 расчета: 1. кластер  $Mg_{10}O_{10}$ , базис – 6-31G; 2. кластер  $Mg_{10}O_{10}$ , базис – 6-311G(d,p). Параметр решетки взят из экспериментальных данных,  $a = 2.106$ .

Таблица 1.

Параметры полученных конфигураций.					
	O-H	$\angle NOH$	Mg-O	$E_{ад}, eV$	$E_{exp}$
1	0.9613	105.6454	2.1275	1.27	$\approx 0.65$
2	0.9524	106.3104	2.1204	1.25	

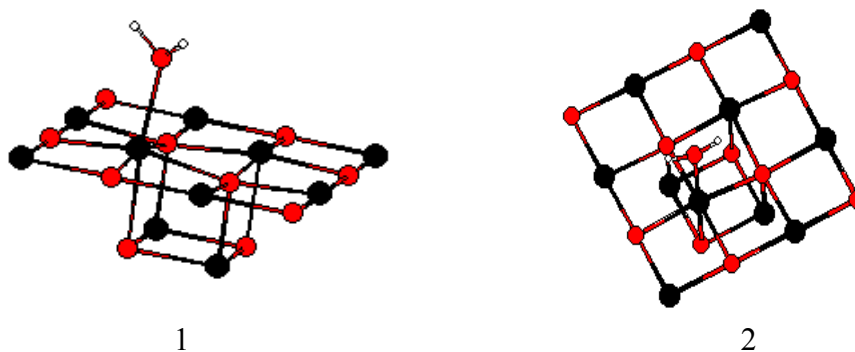


Рис. 2. 1 - первая конфигурация, 2. - вторая конфигурация,

Данные конфигурации отличаются ориентацией молекулы воды относительно поверхности кластера: в первой конфигурации молекула воды ориентирована по прямой, соединяющей диагональные Mg, на рис. 2.2 видно, что связь ОН направлена вдоль OMgO. В обеих конфигурациях кислород связывается, по видимому, ионной связью с Mg, и водороды направлены от поверхности. Как видно из таблицы энергии адсорбции зависит от выбранного базиса, она понижается при улучшении базиса.

Несоответствие энергии адсорбции расчетной геометрии экспериментальным данным требует дальнейшего изучения.

#### IV Построение угловых сеток.

Сетки для нахождения угловой зависимости энергии строились следующим образом: так как поворот сначала на  $\alpha$ , затем на  $\beta$ , затем на  $\gamma$ , и повороты на  $\gamma$  и  $\alpha$  равнозначны, то точки по этим углам одинаковы; по  $\beta$  (см рис.3) выбран шаг  $\frac{\pi}{6}$ , на каждом поясе выбрано определенное количество точек, распределенных равномерно по  $\alpha$  и  $\gamma$ . На полюсах по одной точке. На угловую сетку налагаются следующие условия:

- чтобы интегралы  $\int D_{m k}^j(\alpha, \beta, \gamma) d\Omega$  вычислялись точно для  $j \leq L$ , т.е. сетка является алгебраически точной.

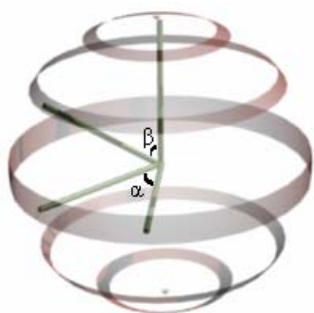


Рис. 3. Угловая сетка по  $\alpha$  и  $\beta$ .

- чтобы интегралы  $\int D_{m k}^j(\alpha, \beta, \gamma) d\Omega$  для  $j \geq L+1$  вычислялись с минимальной ошибкой. Здесь  $D_{m k}^j$  - функции Вигнера

Сетка будет использована для расчета матричных элементов вращательного гамильтониана адсорбированной молекулы воды.

#### V. Заключение

В результате проведенной работы были получены две устойчивые конфигурации адсорбированной молекулы воды, рассчитаны соответствующие энергии адсорбции, и построена угловая сетка. Планируется уточнить конфигурацию адсорбированной молекулы и рассчитать спектр вращательных состояний для орто- и параводы.

#### Литература

- Конюхов В. К., Тихонов В. И., Тихонова Т. И., А. А. Вагасин, А. А. Волков, В. И. Тихонов, Р. В. Щелушкин. Эффект спин-селективной адсорбции водяного пара.// Доклады Академии Наук – 2002. – том 387. - №5. - с. 1-4.
- Потехин С. А., Хусайнова Р. С. Спин – селективная адсорбция водных молекул.// Биофизическая химия. - 2005. - №118. - с. 84-87.
- Конюхов В. К. Теоретическая модель эффекта спин-селективной адсорбции молекул воды// Краткие сообщения по физике ФИАН. - 1998. - №11. - с 13-20.
- Конюхов В. К. Свободное и бинарное вращение многоатомных молекул// Квантовая электроника. – 2003. - №11. – 3 - с 1022-1028.

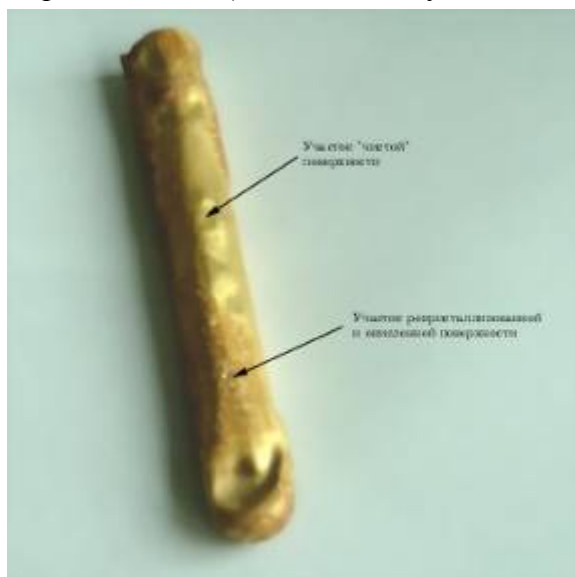
## ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРУДНООКИСЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ (НА ПРИМЕРЕ ЗОЛОТА)

Липко С.В.

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Благородные металлы (Au, Pt) принято считать неокисляемыми. Неокисляемость чистого металлического золота, его устойчивость к воздействию сильных "сухих" окислителей, таких как кислород, хлор, сера, считаются в настоящее время общепризнанными фактами (Паддефет, 1982). Вместе с тем, экспериментаторы неоднократно наблюдали деградацию поверхности золотых ампул, используемых в гидротермальных экспериментах при высоких температурах и давлениях. Она состояла в перекристаллизации Au на отдельных участках поверхности, изменении окраски и структуры поверхности. Обычно это объясняли (на "бытовом" уровне) проникновением в систему меди от уплотнительного кольца экзоклава (или автоклава) и образованием интерметаллидов Au,Cu. Однако, детального исследования этого явления, насколько нам известно, не проводили.

На рис.1 показана золотая ампула после эксперимента в экзоклаве при 800°C, 1 кбар давления H<sub>2</sub>O на гидротермальной экзоклавной установке (Таусон, Чернышев, 1981) в течение 5 сут.



*Рис.1.* Золотая ампула после эксперимента в экзоклаве при 800°C, 1 кбар давления H<sub>2</sub>O, 5 сут. Видны участки относительно чистой и окисленной поверхности.

На ампуле видны участки относительно чистой и окисленной поверхности. Исходное золото ампулы имело чистоту 9999, однако после опыта методом сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионного анализа (приборы Jeol-JSM 840A (объединение «Полус»), Jeol JED-2300

Analysis Station (ИГЕМ РАН)) в корродировавших участках было установлено 9.3 - 20.6 ат.%Cu и от 0 до 15 ат.%O. На рис. 2 показан участок с частицами перекристаллизованного золота в области окисленной поверхности ампулы.

Для подтверждения возможности окисления поверхности Au были выполнены опыты в различных газовых и гидротермальных средах (Щегольков, Таусон и др., 2007). Эксперименты проведены при температуре 500°C и давлении 1 кбар во флюидах как восстановительного (H<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>), так и окислительного (H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>) состава. Состав флюида задавался внесением необходимого количества металлического Al в водный раствор аммиака, либо определенной концентрацией перекиси водорода в воде. Пластинки исходного золота помещали в нижнюю часть автоклава. Продолжительность опытов составляла от 48 до 336 ч. После опыта пластинки изучались методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС). С помощью ЭОС определяли содержание кислорода в поверхности и наличие "плеча" в оже-спектре Au NOO,

указывающего на связь Au-O. Изучение поверхности выполнено на приборе LAS-3000 фирмы "Riber", оснащенный полусферическим анализатором электронов с задерживающим потенциалом и оже-электронным спектрометром типа "цилиндрическое зеркало". Профили концентраций кислорода получены из оже-спектров по мере ионного травления образцов со скоростью  $\sim 0,06$  нм/с. Травление поверхности образцов проведено с помощью пучка ионов аргона при энергии 2 кэВ и токе эмиссии 20 мА. Вакуум в аналитической камере составил  $5 \cdot 10^{-10}$  торр. Атомные концентрации рассчитаны по интенсивностям оже-пику с использованием коэффициентов элементной чувствительности с точностью  $\pm 10$  % отн. Кроме того, поверхность пластинок Au изучали с помощью мульти-микроскопа СММ-2000 отечественного производства, применяемого в режиме сканирующего туннельного микроскопа (СТМ).

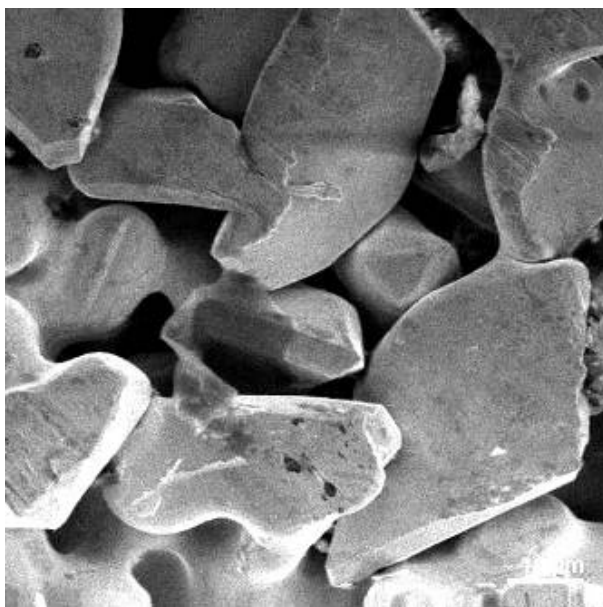


Рис. 2. Участок с частицами перекристаллизованного золота в области окисленной поверхности ампулы

Результаты оже-спекроскопического анализа поверхности золота после полного стравливания с нее соединений углерода представлены на рис.3.

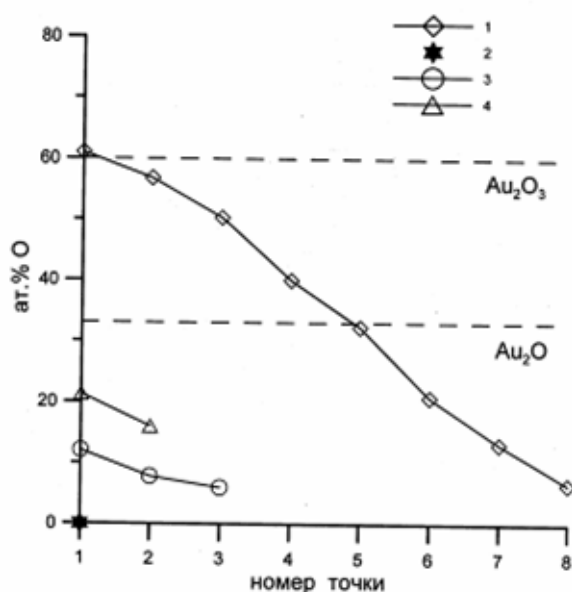


Рис.3. Результаты оже-спекроскопического анализа поверхности золота после опытов при 500°C и давлении 1 кбар в системах 80%H<sub>2</sub>O+20%O<sub>2</sub>+NaOH (1), 25%H<sub>2</sub>O+25%NH<sub>3</sub>+50%H<sub>2</sub> (2), 25%H<sub>2</sub>O+25%NH<sub>3</sub>+50%H<sub>2</sub>+NaOH (3), 50%NH<sub>3</sub>+50%H<sub>2</sub>+NaOH (4). Номера точек на оси абсцисс отвечают различному времени ионного травления образца; точка 1 соответствует исходным образцам после удаления с их поверхности соединений углерода.

Промежутки времени между точками травления 10-15 мин. Полный профиль анализа обр.1 – около 300 нм - примерно соответствует максимальной толщине кислородсодержащего слоя на поверхности Au.

Данные СТМ фиксируют ухудшение проводимости поверхности наиболее окисленного образца 1 (по-видимому, вследствие кулоновской блокады (Михлин и др., 2004)). На поверхности обр. 4 (рис. 4) наблюдаются наноразмерные сферические образования.

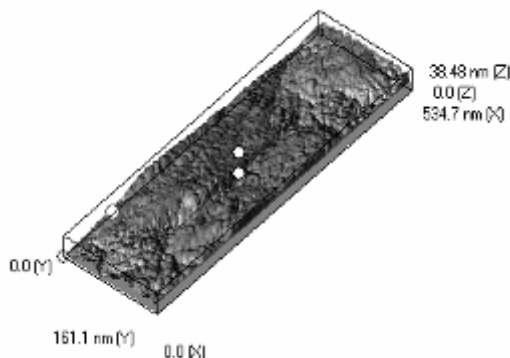


Рис.4. Изображение в сканирующем туннельном микроскопе поверхности пластинки золота после обработки в среде  $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{NaOH}$  при  $500^\circ\text{C}$  и 1 кбар. Внизу иверху скана видны сферические наночастицы.

Частотный спектр высот точек над поверхностью дает два максимума - при  $\sim 20$  и  $\sim 25$  нм. Поскольку это превышает минимальную величину топографического рельефа, можно высказать предположение, что в условиях эксперимента на поверхности золотой пластинки имеет место переконденсация вещества с образованием наночастиц золота.

Мы полагаем, что окисление золота связано с образованием на поверхности так называемых неавтономных фаз (Таусон, Логинов и др., 2006). В настоящее время об их составе и структуре мало известно, но можно полагать, что их появлению на поверхности способствуют гидроксил-ионы и такие примесные элементы самородного золота как Cu и Ag. В определенных условиях активности кислорода и щелочности среды, которые еще предстоит конкретизировать, происходит переконденсация Au на поверхности с образованием наночастиц, подверженных поверхностному окислению.

Исследования поддерживаются РФФИ (№06-05-64171) и СО РАН (проект № 96).

#### Литература

- Паддефет Р. Химия золота. М.: Мир, 1982. 264 с.
- Таусон В.Л., Чернышев Л.В. Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфида цинка. Новосибирск: Наука, 1981. 191 с.
- Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A. et al. // NIST X-ray Photoelectron Database. 2000. Ver.3.0 (Web version).
- Щегольков Ю.В., Таусон В.Л., Медведев В.Я. и др. // ДАН. 2007. Т.412. №6.
- Щегольков Ю.В., Амосов Р.А. // ДАН. 2000. Т.370. №4. С.520-523.
- Михлин Ю.Л., Романченко А.С., Томашевич Е.В., Павленко Н.И. // Материалы междунар. совещания "Плаксинские чтения". М.: Альтекс, 2004. С.30-31.
- Таусон В.Л., Логинов Б.А., Акимов В.В., Липко С.В. // ДАН. 2006. Т.406. №6. С.806-809.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРОСС-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ $\text{BaF}_2$ С ПРИМЕСЯМИ $\text{Y}^{3+}$ И $\text{Yb}^{3+}$ .

Мясникова А.С., Мысовский А.С.

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Раджабов Е.А.

Институт геохимии СО РАН, Иркутск

В спектрах люминесценции кристаллов фторида бария наряду с быстрой наблюдается медленная компонента люминесценции (~620 нс), обусловленная излучением автолокализованных анионных экситонов. Эта экситонная люминесценция эффективно подавляется путем введения в матрицу кристалла примеси редкоземельных элементов (Sobolev et al, 1994). Активация кристаллов  $\text{BaF}_2$  трехвалентными примесями приводит к появлению в запрещенной зоне кристалла уровней междоузельных ионов фтора, которые образуются как компенсаторы избыточного заряда примеси. Формирование новой подзоны может влиять на кросс-люминесценцию фторида бария. Поэтому когда в спектрах рентгенолюминесценции кристаллов  $\text{BaF}_2:\text{La}^{3+}$  была обнаружена новая высокоэнергетическая полоса с максимумом 7.5 эВ (Nepomnyashchikh et al, 2001), было высказано предположение, что эта люминесценция связана с излучательными переходами электронов с уровней междоузельных ионов фтора в верхнюю остовную зону кристалла.

В данной работе была исследована кросс-люминесценция кристаллов фторида бария, активированных примесями  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , как экспериментальными методами, так и с помощью неэмпирических расчетов методами квантовой химии.

В спектрах рентгенолюминесценции кристаллов фторида бария, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  наряду с полосами кросс-люминесценции (5.7эВ, 6.3эВ, 7.1эВ) наблюдается также высокоэнергетическая полоса с максимумом 7.5 эВ (рис.1).

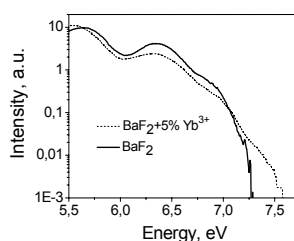


Рис. 1. Спектр рентгенолюминесценции кристалла  $\text{BaF}_2$  с 5%  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $T=77$  К.

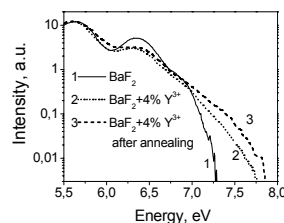


Рис. 2. Спектр рентгенолюминесценции при  $T=77$  К кристалла  $\text{BaF}_2$  с 4%  $\text{Y}^{3+}$  до (2) и после (3) отжига при 1000 К

Такая же полоса люминесценции наблюдается и в случае активации кристаллов фторида бария ионами  $\text{Y}^{3+}$  (рис.2), причем интенсивность этой люминесценции возрастает с увеличением концентрации примеси (рис.3). Однако в кристаллах  $\text{BaF}_2:\text{La}^{3+}$  интенсивность высокоэнергетической полосы существенно выше, чем в кристаллах фторида бария с примесью  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  (рис.3), что может быть связано с образованием кластеров – групп, включающих в себя ионы примеси и ионы фтора. Согласно литературе такие кластеры должны разрушаться при нагреве кристалла до температуры выше 800 К (Puma, 1980). Поэтому был проведен отжиг кристалла  $\text{BaF}_2:4\%\text{Y}^{3+}$  при температуре 1000К с последующей закалкой. Интенсивность люминесценции с максимумом 7.5 эВ увеличилась втрое, однако, осталась меньше, чем в случае активации ионами  $\text{La}^{3+}$ . Несмотря на это мы можем сделать вывод, что низкая интенсивность высокоэнергетической полосы в кристаллах  $\text{BaF}_2:\text{Y}^{3+}$  и  $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}$  связана с агрегацией дефектов.

Впервые полоса люминесценции с максимумом 7.5 эВ была обнаружена в спектрах излучения чистых кристаллов фторида бария при возбуждении электронами с энергией 6 кэВ (Kirm., 2001) и позднее при возбуждении фотонами с энергией 35 эВ (Kirm, 2002). Kirm

*et al.* предположили, что эта люминесценция связана с переходами электронов из валентной зоны на  $5p_{1/2}$  состояние  $Va^{2+}$ , возникшее в результате спин-орбитального расщепления верхней остовой зоны ( $5p Va^{2+}$ ), тогда как главный максимум люминесценции (5.7 эВ) соответствует переходам  $5p_{3/2}Va^{2+} \rightarrow 2pF^-$ . В соответствии с этой гипотезой интенсивность такой люминесценции должна оставаться постоянной при различных концентрациях примеси, однако, на рисунке 3 наблюдается увеличение интенсивности высокоэнергетической люминесценции с увеличением концентрации примеси. Согласно этим данным мы можем утверждать, что полоса люминесценции с максимумом 7.5 эВ является примесной люминесценцией и связана, скорее всего, с междоузельными ионами фтора.

Теоретические расчеты кристаллической люминесценции были

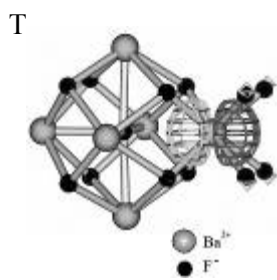


Рис. 4. Схема возбужденного состояния  $5p Va^{2+}$

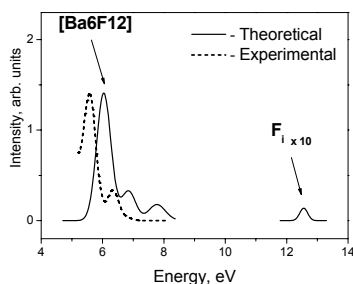


Рис. 5. Спектр кросс-люминесценции, рассчитанный в геометрии, оптимизированной для возбужденного состояния.

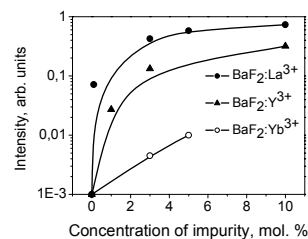


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции с максимумом 7.5 эВ от концентрации примеси.

выполнены методом встроенного молекулярного кластера с помощью программного комплекса GUESS (Sushko, 2000). В кристаллической решетке был выделен квантово-механический кластер, содержащий дефект и его ближайшее окружение. Вокруг этого кластера было выделено ~700 атомов, которые описывались классически с помощью парных потенциалов (классическая область). Квантовый кластер и классическая область были окружены большим количеством точечных неподвижных зарядов для корректного воспроизведения маделунговского потенциала внутри системы.

Для неэмпирических расчетов методом неограниченного Хартри-Фока (HF) был использован стандартный базис LANL2DZ. Для уменьшения искажений основного и возбужденного состояний дырки на границе квантового кластера вместо классических ионов бария были использованы так называемые интерфейсные атомы, у которых остовные и часть валентных электронов были заменены модельным потенциалом LANL1. При расчете методом функционала плотности (DFT – density functional theory) был использован гибридный функционал B3LYP, содержащий 40% обменного взаимодействия Хартри-Фока и 60% корреляционного функционала плотности LYP. Для расчета энергий переходов использовались метод конфигурационного взаимодействия (CIS – configuration interaction single) и метод TD DFT (time-dependent DFT). Теоретический расчет электронной и пространственной структуры дырки, а также спектра кросс-люминесценции был сделан в кластере, содержащем 6 ионов  $Va^{2+}$  и 12 ионов  $F^-$  [ $Ba_6F_{12}$ ], ион фтора был помещен в междоузлие, образованное восьмью анионами регулярной решетки (рис.4).

Остовная дырка образована преимущественно  $5p$  состояниями  $Va^{2+}$ , и поэтому необходимо учитывать эффект Яна-Теллера, согласно которому геометрическая конфигурация атомов при наличии ассиметричного распределения заряда не может быть устойчивой. Поэтому в спектре возбужденных состояний CIS было выбрано одно состояние, соответствующее дырке на  $5p$  орбитали  $Va^{2+}$  и расположенное вдоль оси симметрии кластера 4-го порядка, а затем оптимизирована геометрия этого состояния (рис.4). Максимальные смещения близлежащих и междоузельного ионов фтора после релаксации составили 0.232 Å (т.е. 7.3% от расстояния между ближайшими фторами в решетке) и 0.308 Å (9.7%) соответственно по направлению к иону бария. Однако смещение иона бария составило 0.202 Å (6.4 %), что в два раза больше смещения этого иона в случае моделирования дырки в виде точечного заряда (Мясникова, 2006).



Используя геометрию остоной дырки, оптимизированную для возбужденного состояния, мы рассчитали кросс-люминесценцию как методом Хартри-Фока, так и методом TD DFT. Энергии остоно-валентных переходов и переходов с уровней междоузельного иона фтора приведены в таблице 1.

На основании экспериментальных и теоретических результатов можно утверждать, что люминесценция с максимумом 7.5 эВ является примесной и обусловлена переходами электронов с междоузельных ионов фтора в верхнюю остоную зону кристалла.

Таблица 1

### Сравнительные энергии переходов

Метод расчета	Геометрия оптимизирована для дырки в виде точечного заряда, HF	Геометрия оптимизирована для возбужденного состояния, HF	Геометрия оптимизирована для возбужденного состояния, TD DFT	Эксперимент
Энергия главных максимумов кросс-люминесценции, eV	5.2	5.4	6.7	5.7
	6.1	7.2	7.9	6.3
Энергия переходов с междоузельного иона фтора, eV	11.2	12.5	8.1	7.5

### Литература

- Sobolev B.P.* Suppression of BaF<sub>2</sub> slow component of X – ray luminescence in non-stoichiometric Ba<sub>0.9</sub>R<sub>0.1</sub>F<sub>2.1</sub> crystals / B.P.Sobolev, E.A.Krivandina, S.E.Dепензо, W.W.Moses, A.C.West // Materials Research Society symposium proceedings “Scintillator and phosphor materials” (April 6-8, 1994, San Francisco, U.S.A.)–1994.–С.348
- Непомняшчих А.И.* Luminescence of BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub> / А.И.Непомняшчих, Е.А.Раджабов, А.В.Егранов // Radiat.Meas.–2001.–№ 33.–С.756
- Puma M.* Clustering in thermally treated BaF<sub>2</sub>:Y<sup>3+</sup> crystals. / M.Puma, E.Laredo, M.E.Galavis // Physical Review.–1980.–V.22.–С.5791
- Kirm M.* Dependence of the efficiency of various emissions on excitation density in BaF<sub>2</sub> crystals / M.Kirm, A.Lushchik, Ch.Lushchik, A.I.Nepomnyashchikh, F. Savikhin // Radiation Measurements.–2001.–33.–С.515
- Kirm M.* Cation and anion electronic excitation in MgO and BaF<sub>2</sub> crystals under excitation by photons up to 75 eV / M.Kirm, S.Vielhauer, G.Zimmerer, A.Lushchik, Ch.Lushchik // Surface Review and Letters.–2002.–9 (2).–С.1363
- Sushko P.V.* Relative energies of surface and defect states: ab initio calculations for the MgO(001) surface / P.V.Sushko, A.L.Shluger and C.R.A.Catlow // Surface Science.–2000.–450.–С.153
- Мясникова А.С.* Материалы научной конференции «Современные проблемы геохимии», 15-17 мая 2006 г., Иркутск, С. 82-85.

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА F-ЦЕНТРА В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА СТРОНЦИЯ.

Паклин А.С., Мысовский А.С.  
*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

## 1. Введение

F-центры в кристаллах щелочно-земельных фторидов ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ) были экспериментально исследованы еще в 1960 гг (Stoneham и др., 1968). Их оптические и магниторезонансные характеристики установлены весьма надежно. Однако, что касается механизма их образования в результате радиационных воздействий, то он так и остался невыясненным, несмотря на значительное число работ, посвященных радиационному дефектообразованию в данных кристаллах.

Не лучше обстоит дело и с теоретическим описанием электронной структуры F-центра. Только в ранней работе (Stoneham и др., 1968) приводятся рассчитанные константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) F-центра, которые находятся в плохом количественном и качественном согласии с экспериментом. Расчеты в той работе были сделаны в полуэмпирическом приближении. Поскольку F-центр входит в более сложные дефекты в качестве компонента, то для теоретических расчетов таких дефектов, а также процессов с их участием, необходимо иметь прежде всего надежное описание F-центра. В связи с этим целью данной работы является теоретическое описание F-центра в кристаллах фторида стронция.

## 2. Метод

Метод встроеного кластера - это метод, в котором исследуемый кристалл делится на области, находящиеся одна в другой, наподобие матрёшки, и отличающиеся друг от друга уровнем описания.

1. Квантовомеханический кластер (содержит несколько десятков атомов) – это кластер, электронная структура которого рассчитывается методом Хартри-Фока или DFT. Этот кластер содержит исследуемый дефект и его ближайшее атомное окружение.
2. Классическая область (содержит несколько сотен атомов) – это область, где атомы представлены в оболочечной модели и взаимодействуют друг с другом и с атомами квантового кластера посредством парных потенциалов.
3. Между квантовомеханической областью и классической необходимо разместить интерфейсную область для того, чтобы уменьшить искажение геометрии и электронной структуры на границе квантовомеханического кластера.
4. Область фиксированных атомов (содержит несколько тысяч атомов) окружает классическую область и представляет собой точечные заряды. Область предназначена для создания поля Маделунга внутри классической и квантовомеханической областей. Часть атомов фиксированной области взаимодействует с классическими атомами с помощью парных потенциалов.

В данной работе мы использовали три различных базисных набора для иона стронция: 1) LANL2 – базис и псевдопотенциал остова, 2) полноэлектронный базис MIDI, 3) полноэлектронные базисы, разработанные группой японских авторов (Sekiya и др., 2001). Доступно несколько наборов различной мощности. На основе предварительно проведенной работы по оптимизации базисов был выбран базис DZP, в котором d-оболочка была заменена на две d-оболочки из базиса TZP. В дальнейшем этот базис обозначается как DZP. На всех ионах фтора используется базис 6-31G.

## 3. Результаты

Сначала F-центр был рассчитан в небольшом кластере  $Sr_4F_7$  и во всех трех базисах: LANL2, MIDI и DZP. Расчет проводился с оптимизацией геометрии. Затем F-центр был рассчитан (с оптимизацией геометрии) в большом кластере  $Sr_{16}F_{33}$ . В таблице 1 показаны смещения атомов ближайшего окружения. Смещение атомов направлено от F-центра.

Таблица 1

**Деформация ближайшего окружения F-центра.**

Ион	$Sr_4F_7$	$Sr_{16}F_{33}$
$Sr(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	0,03	0,04
F(0,0,1)	0,03	0,04
F(0,1,1)	0,04	-

В табл. 2 представлены рассчитанные параметры ЭПР в кластерах  $Sr_{16}F_{33}$  и  $Sr_4F_7$  в базисах LANL2 и DZP и экспериментальные данные (Stoneham и др., 1968).

Стоит особо обратить внимание на аномальные значения параметров СТВ атома F(1,1,1). Из таблицы видно, что с полноэлектронным базисом DZP удастся получить как качественное, так и неплохое количественное согласие с экспериментом. Базис LANL2 оказывается непригоден для расчета таких чувствительных параметров, как константы СТВ. Причина, по всей видимости, состоит в том, что валентные орбитали иона Sr в базисе LANL2 имеют неверную узловую структуру (узлы искусственно убраны), и непригодны для описания «хвостов» спиновой плотности, в формировании которых участвуют 5s и 4d-орбитали ближайших ионов стронция.

Таблица 2

**Рассчитанные и экспериментальные константы СТВ F-центра (в MHz)**

Ион		$Sr_{16}F_{33}$		$Sr_4F_7$		Эксп.*
		LANL2	DZP	LANL2	DZP	
F(0,0,1)	A1	136,42	104,82	132,53	114,11	106,73
	A2	137,17	105,81	133,85	115,97	109,37
	A3	189,87	149,18	191,53	177,84	148,7
F(0,1,1)	A1	14,31	10,19	-	-	8,38
	A2	14,43	10,38	-	-	7,9
	A3	21	15,19	-	-	12,94
F(1,1,-1)	A1	2,69	6,5	-	-	2,75
	A2	2,69	6,5	-	-	2,75
	A3	5,51	9,93	-	-	4,96
F(1,1,1)	A1	9,52	25,73	-	-	25,71
	A2	9,52	25,73	-	-	25,71
	A3	17,19	38,28	-	-	37,49
F(0,0,2)	A1	1,19	3,11	-	-	1,41
	A2	1,21	3,13	-	-	1,41
	A3	3	5,14	-	-	3,01

\*(Stoneham и др., 1968).

На рис. 1 показана спиновая плотность в кластере  $Sr_{16}F_{33}$ . Ось (1,1,1) направлена перпендикулярно плоскости рисунка. На угловых атомах F(1,1,1) отчетливо видны спиновые «хвосты» спиновой плотности. Они превышают константы СТВ для ионов F(0,1,1), т.е. значения спиновой плотности на дальних ионах F(1,1,1) оказывается больше, чем на более близких.

Было рассчитано оптическое поглощение для обоих кластеров. В таблице 3 приведены значения энергий поглощения для кластеров  $Sr_4F_7$  и  $Sr_{16}F_{33}$  соответственно, рассчитанных в полноэлектронном базисе DZP. В кластере  $Sr_4F_7$  энергия перехода  $1S \rightarrow 2P$  оказалась сильно завышенной, что легко объяснимо. Т.к.

возбужденное 2p-состояние достаточно сильно делокализовано, то при расчете в маленьком кластере оно оказывается искусственно «зажато», что приводит к увеличению его энергии.

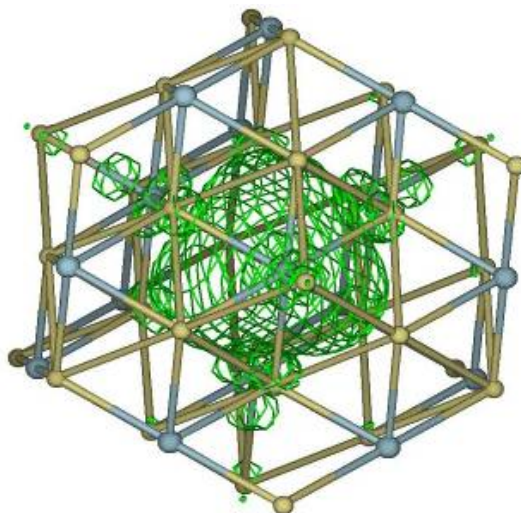


Рис. 1. Спиновая плотность F-центра в кластере  $\text{Sr}_{16}\text{F}_{33}$

Таблица 3

**Рассчитанные и экспериментальные энергии оптического поглощения F-центра.**

Переход	$\text{Sr}_4\text{F}_7$	$\text{Sr}_{16}\text{F}_{33}$	Эксп.**
1S-2P	4,99	2,98	2,85
1S-2S	5,37	3,42	-
1S-3P	6,74	4,11	-

\*\* (B.C Cavenett и др., 1969)

#### 4. Заключение

В данной работе впервые приводятся магниторезонансные параметры F-центра в кристалле  $\text{SrF}_2$ , рассчитанные точным неэмпирическим методом. Они находятся в качественном и неплохом количественном соответствии с экспериментальными данными. В частности, нам удалось воспроизвести аномальное поведение спиновой плотности на ионах окружения F (1,1,1).

Также были рассчитаны энергии оптического поглощения F-центра. Рассчитанная по TD DFT энергия 1s→2p перехода составила 2,98 эВ в хорошем согласии с экспериментальной величиной 2,85 эВ.

На основании результатов данной работы можно утверждать, что использование полноэлектронного базиса DZP (M. Sekiya и др, 2001) в сочетании с функционалом B3LYP позволяет достичь не только качественного, но и количественного согласия с экспериментом при расчетах точечных дефектов в кристалле  $\text{SrF}_2$ .

#### Литература

- A.M. Stoneham, W. Hayes, P.H.S. Smith, J.P. Scott Hyperfine Interactions of F Centres in Alkaline Earth Fluorites//Proc. Roy. Soc.A - 1968. - Vol.306. - pp.369-387.  
M. Sekiya, Y. Osanai, T. Noro, T.Koga Contracted polarization functions for the atoms Ca, Ga-Kr, Sr, and In-Xe //Theor. Chem. -2001-Vol.106.- pp.297-300.  
B.C Cavenett, W. Hayes, I.C Hunter, A.M. Stoneham Magneto Optical Properties of F Centres in Alkaline Earth Fluorides// Proc. Roy. Soc. A -1969 -Vol.309. - pp.53-68.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, СОСТАВА И КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ НЕКОТОРЫХ МЕСТРОЖДЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)

Семенов М. Е., Калачева Л.П., Шиц Е. Ю.  
*Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск*

По оценкам экспертов, из-за истощения запасов доля природного газа в топливно-энергетическом балансе начнет снижаться уже во второй половине 21 в. Для энергетики такое снижение не слишком опасно – предполагается, что оно будет компенсироваться развитием ядерной энергетики возможно, альтернативным источником энергии. А вот для химической промышленности истощение газового сырья чревато весьма серьезными последствиями. Углеродсодержащие материалы: пластические массы, продукты основного и тонкого органического синтеза – требуют, и будут требовать для своего производства сотен миллионов тонн органического сырья ежегодно.

Сегодня газовые гидраты считаются самым перспективным нетрадиционным источником углеводородного сырья и энергии в 21 веке. Мировой интерес к природным газовым гидратам как к возможным энергетическим ресурсам, способным восполнить дефицит углеводородного сырья в будущем, продиктован, прежде всего, предполагаемыми огромными количествами сосредоточенного в гидратах газа. Известно, что в одном объеме газового гидрата может быть заключено около 160 объемов природного газа, в основном метана.

В настоящее время подтверждены гидратоносность двух месторождений природных гидратов представляющих наибольший интерес с точки зрения промышленного освоения: Маллик – в дельте реки Маккензи на северо-западе Канады, и Нанкай – на шельфе Японии. В России наиболее исследованным месторождением газогидратных залежей является Мессоях близ Норильска.

Однако пристальное внимание газовые гидраты привлекают не только в связи с использованием их как топлива и химического сырья, но и с обеспокоенностью тем, что существует ряд проблем связанных с газовыми гидратами:

- осложнения при добыче нефти и газа;
- влияние на устойчивость морского дна;
- парниковый эффект.

Следовательно, становится очевидным, что без глубоких знаний характера взаимодействий, строения газовых гидратов, их термодинамических областей устойчивости (фазовых диаграмм), кинетики образования и *разложения* – вряд ли можно успешно решать как технологические вопросы, относящиеся к газогидратным системам, так и связанные с ними проблемы климата и экологической ситуации.

Изучение процессов разложения гидратов позволяет решить проблему выделения газа из газогидратов, так как сегодня они рассматриваются как альтернативные источники углеводородного сырья.

С практической точки зрения результаты кинетических исследований необходимы для моделирования процессов выделения газа из гидратных залежей. Эти результаты важны также для разработки новых технологий, таких как опреснение морской воды, транспортировка природного газа, утилизация промышленных отходов и т.д., а также предотвращения гидратных пробок и разложения гидратов и оценки их эффективности.

Ранее проведенные кинетические исследования касаются в основном кинетики образования газовых гидратов. Однако известно, что условия образования

и разложения гидратов даже в случае индивидуальных газов-гидратообразователей не совпадают, т.е. наблюдаются гистерезисные эффекты. Следовательно, адекватно оценивать кинетику разложения газогидратов по данным гидратообразования невозможно. Другое направление кинетических исследований - разложение гидратов при отрицательных температурах, так называемого эффекта самоконсервации, т.е. торможения разложения гидратов при отрицательных температурах вследствие покрытия поверхности гидрата пленкой льда.

А в настоящее время, в связи с появлением новых данных о влиянии химических добавок на скорость разложения гидратов и наоборот увеличение этими же добавками скорости гидратообразования, растет интерес к кинетике разложения гидратов с применением так называемых добавок-промоторов и ингибиторов.

В связи с этим на первом этапе целью работы является оценка общего объема природного газа в гидратном состоянии, который необходимо учесть при разложении твердого газогидрата.

Для реализации цели были поставлены следующие задачи:

- 1) определить компонентный состав природного газа методом газо-адсорбционной хроматографии;
- 2) рассчитать степень заполнения полостей в газовом гидрате в зависимости от компонентного состава природного газа, температуры и давления, соответствующих пластовым условиям;
- 3) рассчитать общий объем газа, содержащегося в объеме твердого газового гидрата.

Газовые гидраты синтезированы из дистиллированной воды и природного газа различных месторождений РС (Я) при давлении 1,2 МПа, температуре 268 К в течении 20 суток в камере высокого давления. Камера высокого давления представляет собой толстостенный цилиндр из плексиглаза (внутренний диаметр – 55 мм, внешний – 75 мм, высота – 150 мм). Цилиндр зажимается с торцов стальными фланцами. Во фланцах стакана отдельно крепятся образцовый манометр типа МО – 160 (класс точности - 0,4) и вентиль для ввода газа.

Так как в геологии и нефтегазопромысловый практике представляют интерес гидраты кубических структур КС-I и КС-II, на основании компонентного состава природного газа, расчетным способом определены: степени заполнения больших и малых полостей; плотности гидратов; молекулярная масса гидратов месторождений РС (Я) и объем газа, заключенного в твердом гидрате (табл. 1).

Таблица 1

Месторождение	Степень заполнения $\theta$		Плотность $\rho$ , г/мл		$M_r$	Объем, л/м <sup>3</sup>	
	КС-I	КС-II	КС-I	КС-II		КС-I	С-II
Среднеботуобинское	0,9947	0,9995	1,400	0,899	126,61	0,248	0,159
Таас-Юряхское	0,9943	0,9946	1,388	0,892	125,71	0,247	0,159
Ботуобинское	0,9960	0,9986	1,404	0,901	126,86	0,247	0,159
Маччобинское	0,9947	0,9978	1,394	0,896	126,15	0,248	0,159
Нелбинское	0,9944	0,9979	1,392	0,895	126,15	0,247	0,159
Верхневиллючанское	0,9891	0,9987	1,363	0,882	123,92	0,252	0,159
Иреляхское	0,9951	0,9990	1,386	0,892	125,55	0,247	0,159

На основании расчетов установлено, что в газовом гидрате заполнены малые и большие полости. Известно, что гидраты термодинамически стабильны только в том случае, когда хотя бы один из двух типов полостей заполнен на 95 %. Так как степень заполнения и малой и большой полостей больше 95 %, обе кубические структуры являются устойчивыми при заданных условиях синтеза гидратов.

Плотность гидратов кубической структуры I превышает плотность льда и изменяется от 1,363 до 1,404 г/мл, а гидратов кубической структуры II – от 0,882 до 0,901 г/мл.

Объем газа, содержащийся в 1 л твердого гидрата, составляет от 160 до 250 л, что и определяет перспективность использования газовых гидратов как дополнительного и значимого источника углеводородного сырья.

Целью второго этапа работы является выявление кинетических закономерностей разложения газовых гидратов при действии агента ускоряющего разложение и температуры. В качестве агента ускоряющего разложение гидрата выбран метанол. Эксперименты по термическому разложению проводили при 50 °С и 75 °С.

Разложение гидрата под действием метанола проводили при соотношении объемов метанол:гидрат - 1:5 и 1:1. Реакция разложения гидратов при воздействии метанола имеет нулевой порядок.

Установлено, что скорость реакции зависит от концентрации метанола. Константы скоростей реакций равны 7,093 и 60,081 мл·мин<sup>-1</sup>. Таким образом, при увеличении объема метанола в 5 раз, скорость реакции разложения увеличивается в 8,5 раз.

Кинетические кривые термического разложения гидрата имеют S-образный вид, что доказывает принадлежность данных реакций к топохимическим процессам.

Константы скоростей реакций термического разложения при 50 и 75 °С равны 0,108 и 0,232 мин<sup>-1</sup>, соответственно. На основании констант скоростей реакций термического разложения гидрата природного газа была рассчитана энергия активации, которая составляет 31,727 кДж/моль.

Установлено, что реакции разложения гидратов протекают по разным кинетическим закономерностям.

Показано, что процесс разложения гидрата при действии ингибитора подчиняется законам реакций, идущих в растворе, а реакции термического разложения – кинетическим законам топохимических реакций.

Установлено, что наиболее эффективным методом является разложение гидрата при воздействии ингибитора.

## УСТОЙЧИВОСТЬ АЛМАЗА В ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ВЫСОКИХ P-T ПАРАМЕТРАХ

Сонин В. М., Жимулев Е. И.

*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск*

В последнее время в кимберлитах из глубоких горизонтов трубки Удачная (Якутия) обнаружены хлориды щелочных металлов (Kamenetsky et. al. 2004, Каменецкий и др., 2006). Они присутствуют как в карбонатно-хлоридных нодулях, так и в основной массе кимберлита. Авторы вышеуказанных работ считают, что первичная кимберлитовая магма была обогащена щелочами, хлором и углеродом, таким образом, допускается мантийное происхождение хлоридов. Так как кимберлитовая магма является «транспортёром» алмазов из мантии, то, соответственно, расплавы хлоридов щелочных металлов можно рассматривать в качестве возможных реагентов (растворителей) по отношению к алмазу. Поэтому настоящее сообщение посвящено исследованию в данном направлении.

Эксперименты проводили на многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» при давлении  $3.0 \pm 0.25$  ГПа и температуре  $1300-1350 \pm 20$  °С. Методика детально изложена в монографии (Чепуров и др., 1997). Калибровку давления проводили при комнатной температуре по фазовым переходам в  $\text{Bi}$  и  $\text{PbSe}$ . Температуру измеряли PtRh 30/6 - термопарой. Охлаждение образцов производили закалкой.

Травление алмазов осуществляли в герметизированных с помощью дуговой сварки платиновых ампулах. В экспериментах использовали NaCl (марки Ч) и NaF (марки ЧДА). Навески NaCl, NaF, перед герметизацией ампул просушивали при  $120$  °С в течение 2 часов.

Для исследования использовали синтетические плоскогранные октаэдрические кристаллы алмаза без видимых включений и дефектов с второстепенными гранями  $\{100\}$  и  $\{311\}$ . Алмазы были выращены нами методом температурного градиента в системе Fe-Ni-C при высоких температурах и давлении по методике (Чепуров и др., 1997). Взвешивание кристаллов производили с точностью  $\pm 0.02$  мг. Морфологию кристаллов алмаза изучали с помощью оптических микроскопов МБС-10, МБИ-15.

В результате исследования установлено, что травление кристаллов алмаза имело место, но степень травления была незначительной (Табл.1). Тем не менее, произошло изменение микроморфологии октаэдрических граней алмазов, что выразилось в появлении большого количества треугольных ямок травления в отрицательной ориентации относительно контуров октаэдрических граней. Характерной особенностью данных кристаллов является отсутствие тангенциально-последовательного травления. Растворимость углерода в рассматриваемых системах находится на уровне или немногим больше растворимости углерода в «сухой» силикатной системе (Чепуров и др., 1997).

*Работа выполнена при поддержке Фонда содействия отечественной науки.*



**Условия и результаты травления кристаллов алмаза  
при P-3.0ГПа и T-1300-1350<sup>0</sup>С.**

№ опыта	Среда (вес, мг)	Вес кристалла до опыта, мг	Температура, °С (Время)	Вес кристалла после опыта, мг	Потери веса кристаллов, мг (%)
5-60-06	NaCl (211.2)	2.89	1300 (30 мин)	2.84	0.05 (1.73)
5-61-06	NaF (215.9)	3.20	1300 (30 мин)	3.19	0.01 (0.31)
5-62-06	NaCl (222.4)	4.56	1350 (30 мин)	4.55	0.01 (0.22)
5-63-06	NaF (234.9)	3.88	1350 (30 мин)	3.84	0.04 (1.03)
5-04-07	NaCl (212.1)	3.13	1350 (1 час)	2.96	0.17 (5.43)
5-05-07	NaF (225.5)	3.78	1350 (1 час)	3.69	0.09 (2.38)
5-07-07	NaCl (228.1)	4.06	1350 (2 часа)	3.90	0.16 (3.94)
5-08-07	NaF (245.9)	3.82	1350 (2 часа)	3.71	0.11 (2.88)

*Литература*

- Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Kamenetsky V.S., et. al. Kimberlitic melts rich in alkali chlorides and carbonates: A potent metasomatic agent in the mantle // Geology. 2004. V. 32. № 10. P. 845-848.*
- Каменецкий В.С., Шарыгин В.В., Каменецкая М.Б., Головин А.В. Хлоридно-карбонатные нодулы в кимберлитах трубки Удачная: альтернативный взгляд на эволюцию кимберлитовых магм // Геохимия. 2006. № 9. С. 1006-1012.*
- Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования // Новосибирск: Изд.-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. - 196с.*

## **ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРА ПОЛИАКРИЛАМИДА В КАЧЕСТВЕ АГЕНТА ППД НА НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЯКУТИИ**

**Федорова А.Ф., Шиц Е.Ю., Портнягин А.С.**

*Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск*

В практике добычи нефти используются разнообразные методы ППД и повышения КИН, начиная от заводнения пласта практически пресными водами до сложных циклических закачек разнообразных жидких и газообразных флюидов. Вязкость вытесняющих растворов является одной из главных характеристик, от которой зависит эффективность мероприятий по поддержанию пластового давления (ППД) и по повышению коэффициента извлечения нефти (КИН). По вязкости вытесняющих растворов рассчитываются скорости фильтрации флюидов в породоколлекторе, а также мощности технологического оборудования, применяемого при добыче нефти.

Пластовые температуры залежей нефти варьируются в весьма широких пределах, достигая 100<sup>0</sup>С и выше, которые существенно влияют как на реологические свойства закачиваемых в пласт вытесняющих растворов, так и на физико-химические их характеристики. Нефтяные месторождения Юго-Западной Якутии, в т.ч. и Иреляхское ГНМ, характеризуются специфическими термобарическими параметрами – аномально низкими пластовыми температурами и давлениями. Так, пластовые температуры этих месторождений, залегающих на глубинах от 1100 до 2000м, составляют 12-16<sup>0</sup>С, что на 40-50<sup>0</sup>С ниже среднемировых (при геотермическом градиенте 3<sup>0</sup>С/100м). Такие пластовые температуры приводят к существенному повышению вязкости нефти в пластовых условиях, что необходимо учитывать при выборе агента ППД и его состава.

В этой связи были проведены исследования по изучению изменений реологических характеристик полимерных систем для ППД и повышения КИН применительно к пластовым условиям Иреляхского газонефтяного месторождения.

Широкое применение полимеров для повышения эффективности метода заводнения основано на способности их водных растворов, даже при низкой концентрации полимера, значительно снижать соотношение вязкостей нефти и воды, анизотропию самого пласта и изменять реологические свойства и структуру фильтрационных потоков пластовых флюидов. Для совершенствования гидродинамического воздействия на пласт -коллектор практически все самые передовые нефтewытесняющие технологии, в том числе методы комбинированного воздействия на пласт разрабатываются на основе растворов полиакриламида (ПАА) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Так как на практике обычно применяются растворы полимеров с концентрациями от 0,4 до 10 г/л для исследования реологических свойств растворов ПАА и КМЦ в различных условиях были использованы растворы с концентрациями 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5 г/л.

В таблице 1 приведены значения соотношения вязкостей нефти Иреляхского месторождения РС (Я) и исследуемых растворов полимеров, а также применяемого в настоящее время на Иреляхском ГНМ раствора, получаемого процессом выщелачивания из каменных солей Чарской свиты.

Соотношение динамической вязкости нефти Иреляхского ГНМ и растворов

№ п/п	Раствор, концентрация	$\eta = \eta_n / \eta_v$	
		10 °С	20 °С
1	Раствор для ППД, минерализация 284,92 г/л	10,5842	9,018582
2	Раствор ПАА, 0,5 г/л	15,38158	12,44397
3	Раствор ПАА, 1,0 г/л	3,430377	7,031844
4	Раствор ПАА, 2,0 г/л	0,376988	0,431905
5	Раствор КМЦ, 0,5 г/л	31,79368	27,20499
6	Раствор КМЦ, 1,0 г/л	30,22988	23,7767
7	Раствор КМЦ, 2,0 г/л	21,28946	18,41026
8	Раствор КМЦ, 3,0 г/л	15,61824	15,85315
9	Раствор КМЦ, 4,0 г/л	11,16766	12,39429
10	Раствор КМЦ, 5,0 г/л	6,904179	5,910336

Из табл. 1 видно, что наиболее эффективными для использования в качестве агентов поддержания пластового давления с точки зрения исследованного параметра являются растворы полиакриламида с концентрациями 1,0 и 2,0 г/л и раствор карбоксиметилцеллюлозы с концентрацией 5,0 г/л. По-сравнению с высокоминерализованным раствором ППД значения исследуемого параметра для растворов ПАА и КМЦ при температурах соответствующих пластовым, в 3 и 1,5 раза ниже соответственно (табл.1).

Для исключения возможности снижения емкостных свойств коллектора при использовании метода полимерного заводнения необходимо исследовать особенности взаимодействия растворов полимеров и пластовой воды, то есть их совместимость. С этой целью были проведены исследования процессов, происходящих при контакте растворов ПАА и КМЦ с пластовой водой в свободном объеме при различных температурах. Для исследования совместимости растворов полимеров с пластовой водой были приготовлены смеси пластовой воды с растворами ПАА (1,0 г/л) и КМЦ (5,0 г/л) в следующих соотношениях: 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1 соответственно и исследованы их вязкостные свойства при температурах 10 и 20 °С (рис.1 и 2).

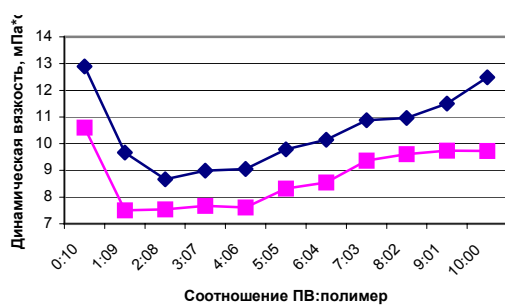


Рис. 1 Динамическая вязкость раствора КМЦ (5 г/л) от количества добавленной пластовой воды: 1- при 10°С, 2- при 20°С

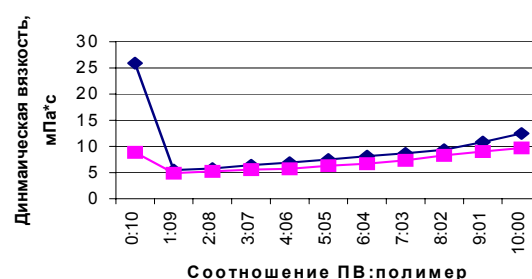


Рис. 2 Динамическая вязкость раствора ПАА (1 г/л) от количества добавленной пластовой воды: 1- при 10°С, 2- при 20°С

Из рис. 1 и 2 видно, что характер зависимости динамической вязкости растворов полимеров от концентрации не зависит от температуры. Снижение вязкости растворов исследованных полимеров при добавлении пластовой воды, прежде всего, объясняется высокой минерализацией пластовой воды (более 200 г/л). При смешении растворов полимеров как ПАА, так и КМЦ, с пластовой водой также установлено заметное снижение концентрации анионов (содержание хлорид- и гидрокарбонат-анионов уменьшается на 75 и 94% в случае с ПАА, на 77 и 89% - с

КМЦ соответственно), что связано с электростатической адсорбцией анионов на положительных группах макромолекул полимеров.

Таким образом, при исследовании процессов, происходящих при взаимодействии растворов полимеров и высокоминерализованной пластовой воды показано, что резкое уменьшение вязкости и концентрации ионов происходит вследствие электростатической адсорбции ионов пластовой воды на активных группах макромолекул полимеров. На основании исследований зависимости вязкости от температуры и механизма взаимодействия полимеров с пластовой водой выбраны рациональные концентрации растворов полимеров для применения в качестве агентов ППД, что составляет для раствора ПАА - 1,0 и 2,0 г/л, а для раствора КМЦ - 5,0 г/л.

При определении нефтевытесняющей способности вышеуказанных флюидов, а также высокоминерализованного раствора ППД показано, что нефтевытесняющая способность растворов КМЦ и ПАА на 49 и 43% соответственно выше нефтевытесняющей способности солевого раствора ППД. Этот факт можно объяснить повышением отношения подвижностей и эффективности перемещения в пласте при введении растворов полимеров, что способствует более полному охвату фронтом вытеснения порового пространства образца, в том числе из пор малого диаметра.

#### **Выводы**

1. Впервые для нефтяных залежей юго-западной части РС (Я), характеризующихся весьма специфическими термобарическими условиями, показана возможность эффективного использования полимерного заводнения.
2. Установлено, что с точки зрения стабильности реологических свойств, реального соотношения вязкостей нефти и вытесняющих растворов, в условиях исследованного диапазона температур оптимальны растворы ПАА с концентрациями 1,0 и 2,0 г/л и КМЦ с концентрацией 5,0 г/л.
3. Исследованы процессы, происходящие при взаимодействии растворов ПАА и КМЦ с высокоминерализованной пластовой водой. Показано, что при смешении растворов полиэлектролитов и пластовой воды уменьшение вязкости и концентрации ионов пластового флюида происходит вследствие смесей в процессе электростатической адсорбции ионов пластовой воды на активных группах макромолекул полимеров.
4. Экспериментально определена нефтевытесняющая способность растворов КМЦ и ПАА в условиях, приближенных к пластовым. Установлено, что она на 49 и 43% соответственно выше нефтевытесняющей способности солевого раствора, планируемого в качестве агента ППД Иреляхского ГНМ.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №06-05-96153-р-восток-а*

# АНАЛИЗ СОСТАВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ ИРЕЛЯХСКОГО ГНМ И ОЦЕНКА ЕЕ СОВМЕСТИМОСТИ С СОЛЕВЫМ РАСТВОРОМ ДЛЯ ПОДДЕРЖАНИЯ ПЛАСТОВОГО ДАВЛЕНИЯ

Федорова А.Ф., Шиц Е.Ю., Портнягин А.С.  
Институт проблем нефти и газа СО РАН

Спецификой нефтяных месторождений юго-западной Якутии являются аномально низкие пластовые температуры, что приводит к повышению вязкости нефти и обуславливает необходимость более внимательного подхода к выбору вытесняющих агентов. Уже более 10 лет ведется опытно-промышленная эксплуатация (ОПЭ) нефтяных залежей Талаканского, Среднеботуобинского и Иреляхского месторождений. В числе одной из главных задач ОПЭ этих месторождений является выбор метода и агента поддержания пластового давления для вытеснения нефти.

Во всех этих проектах ОПЭ в качестве закачиваемой жидкости рассматривается минерализованная вода. Вместе с тем, использование минерализованной воды выдвигает много вопросов. Так, всеми исследователями и практиками признается проблема совместимости пластовых и закачиваемых вод, так как в результате их взаимодействия может происходить кристаллизация солей различного состава в поровом пространстве пород - коллекторов, что значительно снижает их емкостные и фильтрационные свойства.

В связи с этим целью работы является изучение совместимости пластовых вод и закачиваемых рассолов с учетом их индивидуального химического состава, ионной силы смешиваемых растворов, возможности протекания конкурирующих реакций, а так же низких пластовых температур.

Качественный анализ проб пластовой воды Улаханского горизонта из скважины №155-019 Иреляхского ГНМ и минерализованной воды (жидкости для ППД) показал (таблица 1), что в них содержатся катионы кальция, магния, натрия, калия, гидрокарбонат, сульфат, хлорид анионы. Количественное содержание солей определялось титриметрическими и гравиметрическим (сульфат-ионы) методами анализа. Как видно из таблицы 1, пластовую воду можно отнести к хлоридно-кальциевому, а жидкость для ППД - к хлоридно-натриевому типу.

Для наиболее точной оценки возможности выпадения осадка сульфата кальция при смешении пластовой воды и раствора для ППД необходимо учитывать факторы, влияющие на его растворимость, то есть, солевой эффект и конкурирующие реакции.

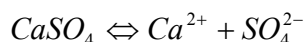
Таблица 1

## Химический состав проб пластовой воды Иреляхского ГНМ и раствора ППД

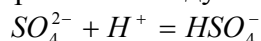
№	Ионы	Пластовая вода		Раствор для ППД	
		моль/л	г/л	моль/л	г/л
1	$Ca^{2+}$	4,99	100,16	0,100	2,00
2	$Mg^{2+}$	0,932	22,66	0,005	0,12
3	Общая жесткость	5,93	122,82	0,105	2,13
4	$Na^{+} + K^{+}$	0,993	24,82	4,57	114,3
5	$HCO_3^{-}$	0,00732	0,45	0,00136	0,083
6	$HSO_4^{-}$	0,0163	1,56	0,0402	3,87
7	$Cl^{-}$	6,89	244,91	4,64	164,54
8	Сумма ионов		394,57		284,92

Поскольку в пластовой воде содержатся ионы кальция и магния, возможно протекание гидролиза. Кроме того, ионы осадка могут вступать в реакции с компонентами раствора: гидроксид анионами, катионами водорода, собственными ионами, посторонними веществами. Протекание всех этих конкурирующих реакций зависит от значения водородного показателя среды. Водородный показатель определялся иономером «Экотест-200». Для пластовой воды  $pH = 5.0$ ; для раствора ППД  $pH = 7.21$ .

Как видно из полученных данных, среда пластовой воды слабо - кислая, следовательно, в растворе  $CaSO_4$  наряду с реакцией



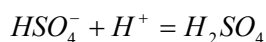
могут протекать следующие конкурирующие реакции [9]:



с константой равновесия

$$K_{a,1} = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \quad (2.1)$$

и



с константой равновесия

$$K_{a,2} = \frac{[H^+] \cdot [HSO_4^-]}{[H_2SO_4]} \quad (2.2)$$

Известно, что растворимость складывается из равновесных концентраций всех форм сульфат иона:

$$s = C_{SO_4^{2-}} = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [H_2SO_4] \quad (2.3)$$

Тогда ионная растворимость будет вычисляться по формуле:

$$s = \sqrt{\frac{K_s^0}{\alpha_{so_4}}} \quad (2.4)$$

где  $K_s^0$  - произведение растворимости,  $\alpha_{so_4^{2-}}$  - коэффициент побочной конкурирующей реакции:

$$\alpha_{so_4^{2-}} = \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2}}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot K_{a,1} + K_{a,1} \cdot K_{a,2}} \quad (2.5)$$

Для данных, приведенных в таблице 1, этот коэффициент побочной конкурирующей реакции равен 0,9999, т.е. в данном случае влиянием конкурирующих реакций можно пренебречь.

Одним из факторов, влияющих на осадкообразование, является солевой эффект. Так как в пластовой воде и растворе для ППД кроме ионов кальция и сульфат ионов содержатся катионы магния, натрия, калия, гидрокарбонат, хлорид анионы, то коэффициенты активности осадкообразующих ионов не равны единице. Поэтому произведение растворимости выражаем через активности ионов:

$$K_s^0 = a(Ca^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-}) = f(Ca^{2+})[Ca^{2+}]f(SO_4^{2-})[SO_4^{2-}] \quad (2.6)$$

где  $f$  - коэффициенты активности ионов, определяемые по третьему приближению уравнения Дебая-Хюккеля [1].

Для произвольного электролита  $A_{z_A}X_{z_B}$  оно имеет вид

$$\lg(f_{\pm})_{A,X} = -\frac{A|z_A \cdot z_B| \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} + b \cdot I, \quad (2.7)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные коэффициенты, которые зависят от характеристик растворителя и его температуры;  $z_A, z_B$  – заряды катиона и аниона для данного электролита;  $a$  и  $b$  – эмпирические константы, определяемые по справочным данным [2];  $I$  – ионная сила раствора электролита, которая характеризует суммарную концентрацию и заряд всех ионов в растворе и определяются по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2, \quad (2.8)$$

где  $C_i$  – концентрация иона (моль/л) и  $z_i$  – заряд каждого иона в растворе.

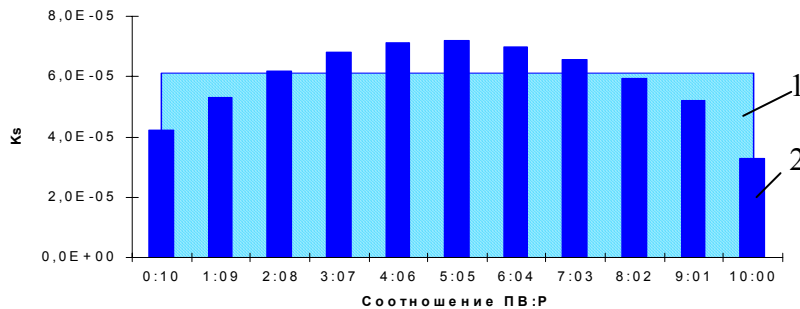


Рис. 1. Зависимость произведения растворимости сульфата кальция от соотношения пластовой воды Иреляхского ГНКМ к рассолу ППД при 10°C: 1- табличное значение  $K_s^0$ ; 2- рассчитанное значение  $K_s^0$ .

Результаты расчета произведения растворимости сульфата кальция при смешении пластовой воды Иреляхского ГНКМ и раствора повышения пластового давления представлены на рис.1. Из рис. 1 видно, что при температуре 10°C в пластовой воде и в растворе ППД процесс осадкообразования сульфата кальция происходит при их смешении в диапазоне соотношений 2/8 – 7/3, поскольку произведения растворимостей больше предельных значений. Выпадение осадков других малорастворимых соединений (гидроксиды кальция и магния) не происходит, т.к. произведение их активностей меньше табличных значений  $K_s^0$ . Другой не менее важной проблемой совмещения пластовой воды и рассола ППД является возможность кристаллизации хлорида натрия. Однако при смешении пластовой воды с минерализованной водой в свободном объеме концентрация хлорида натрия не превышает предельную концентрацию его в воде, т.е. кристаллизация соли происходить не будет.

Таким образом, при совмещении минерализованной воды, используемой в качестве агента поддержания пластового давления, и пластовой воды Иреляхского ГНКМ в пластовых условиях будет происходить выпадение твердого осадка в виде сульфата кальция, что, вероятно, будет снижать фильтрационные характеристики породы - коллектора.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №06-05-96153-р-восток-а*

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

**Усов В. Л., Тарасова С.М., Пресняков Р.В.**  
 Научный руководитель: *ст.н.с. Красин Б.А*  
 Институт геохимии СО РАН, Иркутск

Исследованы электрофизические свойства мульткристаллического кремния, выращенного из кремния электронного сорта по методу Бриджмена-Стокбаргера в осесимметричном и неосесимметричном тепловых полях (Красин, Непомнящих, 2005).

### Методы исследования.

Изучены: электропроводимость Холла, УЭС двух-контактным методом, импульсная фотопроводимость с математической обработкой параметров генерации и релаксации сигнала (программа Mat Lab 6.5), вольтамперные характеристики (ВАХ)(1989, 1977). На каждом образце выбирались по 2-3 точки, в области которых были существенные различия структуры материала: зерно, межзеренная граница (МЗГ), высокая плотность дислокаций. Исследования структуры проводили после химического травления образцов с помощью оптической микроскопии в отражённом свете (увеличение:  $\times 90 \times 400$ )

Таблица 1

### Результаты исследованных образцов

№ пп	Образец	Плотность Дислокац. $10^{-5} \text{ см}^{-2}$	Границы			Место расположения дислокации		Тип р/п	$\langle \rho \rangle$ , Ом·см	M, $\text{см}^2/[\text{В} \cdot \text{с}]$	n, $\text{см}^{-3}$	$\tau$ мкс
			Пилообразные	Прямые	Волнообразные	ЗЕРНО	МЗГ					
1*	КРС - 144	1,1	-	+	-	-	+	р	0,7	176,7	$4,88 \cdot 10^{16}$	8-12
2	КРС - 110	3,07	+	+	-	-	+	р	18,5	144,8	$1,17 \cdot 10^{16}$	8-10
3	КРС - 130-2	5,2	-	+	-	-	+	р	1,2	180,7	$1,05 \cdot 10^{16}$	9-18
4	КРС - 139 (2Р)	2,8	+	-	+	+	+	р	2,4	142,7	$1,04 \cdot 10^{16}$	7-9
5	КРС - 139	3,1	+	-	+	+	+	р	1,6	259,8	$1,51 \cdot 10^{16}$	8-12
6	КРС - 91	0,7	-	+	+	-	+	р	0,3	384,6	$8,05 \cdot 10^{16}$	15-17
7	КРС - 137	0,1	+	+	+	-	+	р	1,7	370,1	$9,57 \cdot 10^{15}$	9-10
8*	КРС - 141	1,4	+	-	-	+ но редко	+	р	1,6	192,5	$1,31 \cdot 10^{16}$	8-11
9	КРС - 102 (1)	6,5	+	-	-	-	+	р	2,3	223,3	$8,5 \cdot 10^{16}$	7-8
10	КРС - 102 (2)	1,3	+	-	-	+	+	р	2,7	123,6	$7,2 \cdot 10^{16}$	8-13
11*	КРС - 149	1,5	-	+	-	-	+	р	7,4	310,7	$1,54 \cdot 10^{16}$	17-30

\* - образцы выращенные в неосесимметричном поле



Из данных таблицы 1 видно, что все исследованные образцы имеют электрофизические характеристики соответствующие низкоомному полупроводнику р-типа: колебания УЭС от 0.7 до 18.5 Ом\*см; подвижность носителей заряда от 123 до 310 см<sup>2</sup>/[В·с];  $\tau$  – от 7 до 30 мкс.

В образцах слитков, выращенных в неосесимметричном поле, наряду с меньшей плотностью дислокаций, регистрируются более высокие показатели электропроводности и фотоотклика. На рисунках 1 и 2, показано: сигнал фотопроводимости образца КРС-149 полученного в неосесимметричном тепловом поле, с математической обработкой в программе Mat Lab 6.5.

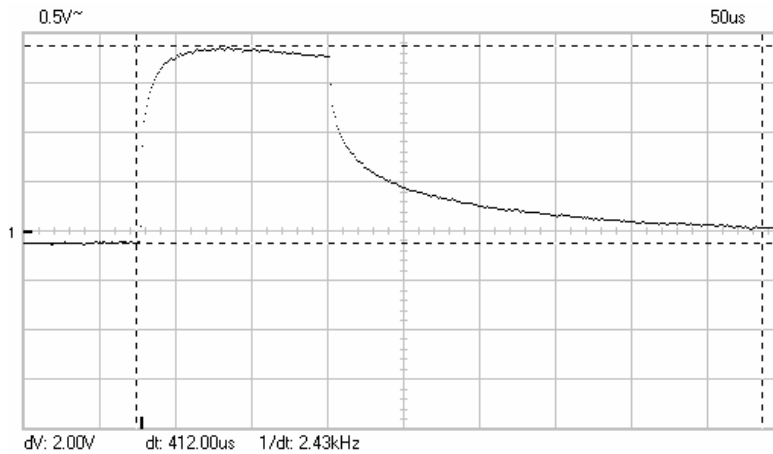


Рис. 1. Кривая генерации и релаксации фотопроводимости области (с низкой плотностью дислокации) образцов кремния (КРС-149).

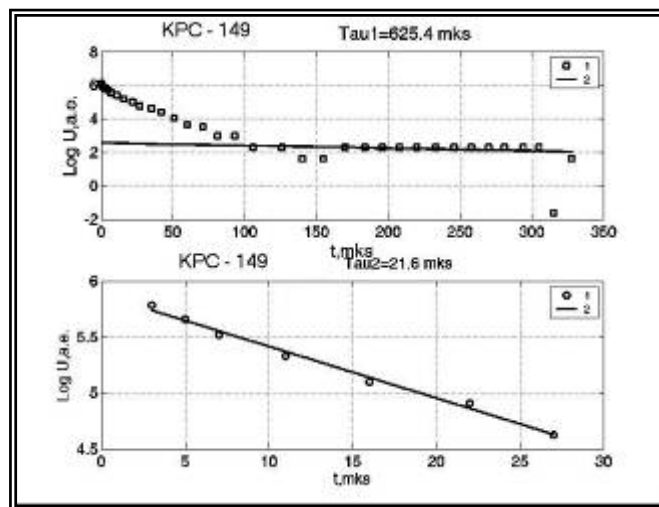


Рис.2. Расчёты времени жизни НЗ полученные в Mat lab 6.5 (КРС – 149).

На рис.1 хорошо видна, быстрая генерация фотоотклика, высокая амплитуда сигнала (2В) и достаточно большая продолжительность сигнала (420 мкс).

На рис.2 характер экспоненты спада фотопроводимости соответствует классическому полупроводнику (Матаре, 1974).

Интерес представляет также, зависимость фотопроводимости от плотности дислокаций (рис.3): фотоотклик уверенно регистрируется в образцах с плотностью дислокаций не выше  $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$

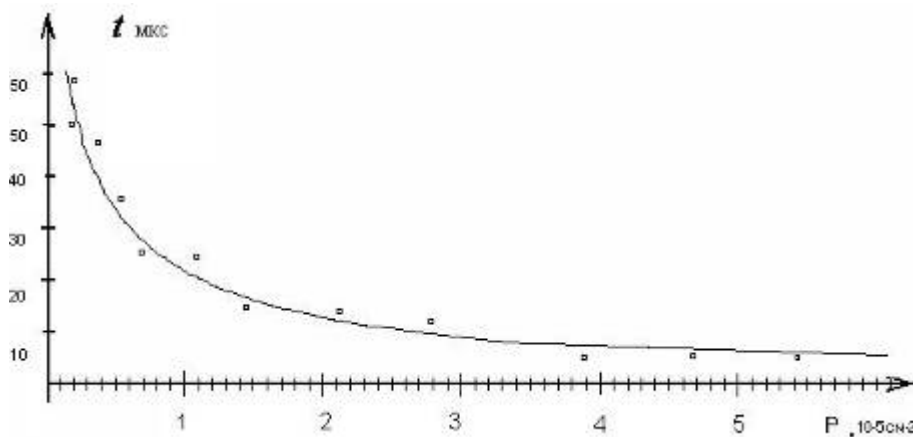


Рис.3. Зависимость фотопроводимости от плотности дислокации (крс91-149)

### Выводы

1. Сложное строение мультикристаллического кремния с присутствием зерен, межзеренных границ, дефектов структуры является причиной значительных колебаний величин электрофизических параметров материала.
2. Для характеристики электрофизических свойств мультикристаллического кремния для солнечной энергетики, необходимы сканирующие исследования по всему объему слитка.
3. Снижение величины плотности дислокации сопровождается повышением фотопроводимости.

### Литература

- Б.А. Красин, А.И. Непомнящих, А.С. Токарев, Т.С. Шамирзаев, Р.В. Пресняков, А.П. Максиков. Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 2005, №1, стр. 28-34.
- Поликристаллические полупроводники./ Под ред. Г. Харбеке. М.: Мир, 1989. – с. 40-46.
- Примеси с глубокими уровнями, в полупроводниках. А. Милнс. «Мир» 1977. – с.169 – 174
- Г. Матаре. Электроника дефектов в полупроводниках./ Под редакцией С. А. Медведева. М., «Мир», 1974. - с. 128-139.

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГЕОХИМИИ

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ, ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТРИСТИРИЛФОСФИНОМ**

*Воронова И.Ю., Банищикова С. А.*

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

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Определение содержания элементов платиновой группы (ЭПГ) и золота при анализе горных пород и руд, из-за низких концентраций этих элементов, было бы невозможно без применения методов концентрирования. В настоящее время для отделения благородных металлов от мешающих элементов и их концентрирования используют пробирную плавку, осаждение (соосаждение), концентрирование на твердом носителе (сорбция) и экстракционное концентрирование.

Эффективным методом концентрирования является жидкостная экстракция. Для отделения и концентрирования ЭПГ и золота применяются различные органические экстрагенты и растворители. В настоящее время на практике для концентрирования и отделения группы платиновых металлов и золота при атомно-абсорбционном определении применяют алкиланилин и ди-2-этилгексилдитиофосфорную кислоту (ДЭГДТФК).

В данной работе применили новый экстрагент тристирилфосфин  $\{(\text{PhCH}=\text{CH})_3\text{P}\}$ , синтезированный в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, для определения ЭПГ, золота и серебра в горных породах. Данное соединение представляет собой тяжелую маслянистую жидкость, хорошо растворяющуюся в толуоле, наиболее удобном растворителе для атомно-абсорбционных определений, до необходимых для работы концентраций.

Ранее данный экстрагент был изучен нами для Au, Ag, Pd, Pt и Ru на модельных растворах (Меньшиков и др., 2006) и обнаружил высокие значения коэффициентов распределения и извлечения. Следующим этапом стало использование тристирилфосфина при определении ЭПГ, серебра и золота в реальных пробах.

Определение концентраций элементов в органических экстрактах проводили на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Perkin-Elmer модель 503 с электротермическим атомизатором HGA-72 с дейтериевым корректором неатомного поглощения и амплитудным методом регистрации.

Использование электротермического атомно-абсорбционного метода было обусловлено рядом его преимуществ перед пламенным методом анализа: определение более низких концентраций элементов и меньший расход органического экстракта.

Поскольку уровень концентраций требовал применения электротермического атомизатора, необходима была его градуировка по элементам Au, Pt, Pd, Ru и выбор температурных и временных условий работы. Выбранные условия и полученные графики представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2 соответственно.

Если испарение элементов Ag, Au, Pd в этом атомизаторе не представляет проблем, то испарение Pt и особенно Ru сопряжено с «памятью» (остатки элементов от предыдущей пробы) в связи с низкими достигаемыми температурами

на стадии атомизации. Для Pt устранить «память» можно одним дополнительным нагревом, но для Ru отжиг идет очень медленно. Для этих двух элементов необходимо применять более эффективные современные атомизаторы. В связи с низкой кинетикой испарения эти элементы характеризуются малым наклоном графиков (рис. 2).

Таблица 1

Временные и температурные режимы работы электротермического атомизатора HGA-72 (в атмосфере аргона)

Элемент	Режим работы электротермического атомизатора				
	Аналитическая линия, нм	Сушка	Озоление	Атомизация	Отжиг
Au	242,8	96°C 25 сек	270°C 25 сек	2500°C 5 сек	2700°C 2 сек
Pd	247,6	96°C 25 сек	270°C 25 сек	2650°C 5 сек	2700°C 2 сек
Pt	265,9	96°C 25 сек	600°C 25 сек	2700°C 5 сек	2700°C 5 сек
Ru	350,0	96°C 25 сек	600°C 25 сек	2700°C 5 сек	2700°C 5 сек

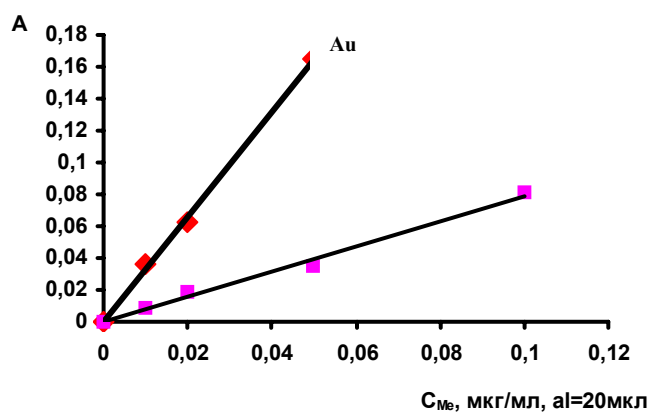


Рис. 1. Градуировочный график определения золота и палладия при электротермической атомизации

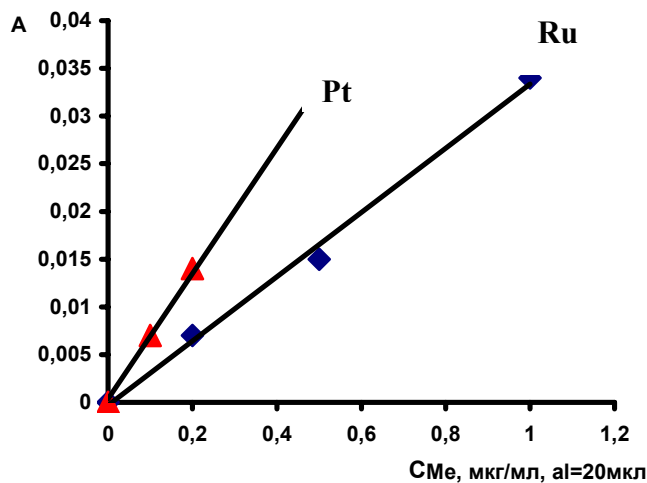


Рис. 2. Градуировочный график определения платины и рутения при электротермической атомизации.

После выбора режима работы атомизатора и построения градуировочных графиков перешли непосредственно к определению металлов в реальных геологических образцах, в качестве которых были взяты медно-никелевые сульфидные руды.

Навеска массой 1 г подвергалась открытому кислотному разложению с полным вскрытием (деструкция силикатной части кислотами HF, HClO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>). ЭПГ, золото и серебро переводили на последнем этапе в хлоридную форму. Объем раствора составлял 100 мл. Концентрации элементов Ag, Au, Pd, Pt в растворе определялись с использованием экстракционного концентрирования экстрагентами тристирилфосфином и алкиланилином, а также прямым методом МС-ИСП.

Экстракцию тристирилфосфином проводили при соотношении водной и органической фаз 10: 1 в 3 мл экстрагента из 0,5 М HCl в течение 30 минут при комнатной температуре и без лабирующих добавок. Концентрация экстрагента в толуоле была равной 0,05 М. Для определения концентрации элементов в органическом экстракте использовали атомно-абсорбционный метод анализа. Определения Ag проводилось с атомизатором “печь-пламя”.

Сравнение показало, что значения концентраций металлов найденные с применением тристирилфосфина близки к концентрациям металлов, найденным с применением других экстрагентов (сульфид нефти- Au, алкиланилин- Pt, Pd, Au), а найденные концентрации Pt и Pd в СО КЧС-50 близки к аттестованным значениям данного стандартного образца. В работе приводятся сравнительные определения указанных элементов в медно-никелевых рудах.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что изученный нами групповой экстрагент - тристирилфосфин не уступает по своим свойствам традиционно применяемым экстрагентам (алкиланилин). Однако метрологические характеристики метода определения концентраций элементов требуют накопления большого количества статистических данных и предполагают дальнейшее изучение тристирилфосфина как экстрагента для концентрирования и отделения ЭПГ, золота и серебра.

### *Литература*

*Menshikov V.I., Voronova I. Yu., Malysheva S.F., Sukhov B.G., Proydakova O.A., Belogorlova N.A. New organophosphorus extractants for separation and concentration of gold, silver and platinum group metals. International Congress on Analytical Sciences. 25-30 June, Moscow, 2006.*

## ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА МИКРОВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ ОСАДКОВ ОЗ. БАЙКАЛ ПРИ ФИКСАЦИИ РАСТВОРОВ ВСКРЫТИЯ БОРНОЙ КИСЛОТОЙ И ЭДТА

Жученко Н. А., Чебыкин Е. П., Степанова О. Г., Чебыкин А. П., Гольдберг Е. Л.  
*Лимнологический институт СО РАН, Иркутск*

Использование микроволнового излучения (МВИ) в аналитической практике, для разложения твердых образцов в жидкостях (Кингстон, Джесси, 1991), демонстрирует его неоспоримые преимущества перед традиционными методами разложения горных пород (Бок, 1984). Время разложения образцов значительно сокращается, прежде всего, благодаря ряду специфических взаимодействий вещества с МВИ (Кингстон, Джесси, 1991; Кубракова, 2000). Использование автоклавов высокого давления для процессов разложения позволяет, во-первых, увеличить температуру разложения, во-вторых, предотвратить потери и избежать контаминации.

Одним из факторов, резко снижающих производительность микроволновой пробоподготовки, является потребность очистки реакционных сосудов, которая необходима для предотвращения перекрестного заражения образцов. Это достаточно длительная процедура, особенно в случае использования фторопластовых сосудов, требующая применения вакуумного оборудования (Mason, Edwards et. al. 2000). К тому же всегда остается риск загрязнения. Наш опыт показал, что сосуды, изготовленные из фторопласта марки Ф4 необходимо выдерживать в 10%-ной азотной кислоте (периодически обрабатывая МВИ) около недели, чтобы получить приемлемые по чистоте “холостые” для многоэлементного ICP-MS анализа.

Нами предложена и испытана конструкция автоклава с одноразовым вкладышем для бытовой МВ-печи, что позволяет значительно снизить себестоимость и повысить производительность подготовки образцов при массовом серийном многоэлементном анализе за счет исключения стадии очистки реакционных сосудов.

Автоклав для МВ-разложения (рис. 1) изготовлен из фторопласта марки Ф4 и состоит из пяти деталей. Стандартная полипропиленовая пробирка объемом 15 мл (деталь №3) помещается во внешний фторопластовый контейнер (детали №1 и №2), способный выдерживать давление 5 атм. Для предотвращения деформации полипропиленовой пробирки в контейнере (деталь № 1) выточено коническое отверстие, точно соответствующее ее размерам и форме. Комбинированная пробка (детали № 4 и № 5), плотно прилегает к стенкам пробирки и герметично закрывает ее. Подобное устройство пробки позволяет менять деталь № 5, непосредственно соприкасающуюся с реакционной смесью. Это единственная деталь, которая требует очистки, ее можно изготовить в необходимом количестве, с запасом, обеспечивающим непрерывность в серийной работе. По мере расходования, отработанные детали можно очищать и использовать повторно. Автоклав рассчитан на давление 5 атмосфер, а рабочая температура полипропиленовой пробирки (реакционного сосуда) – 100-105°C. Предлагаемая в работе модель автоклава является простой и доступной для любой химической лаборатории.

В настоящей работе использовалась бытовая микроволновая печь DAEWOO КОС-1В4КА выходной мощностью 1000 Вт (реальная выходная мощность по тесту с водой (Кингстон, Джесси, 1991) составляет 808 Вт) и частотой 2450 МГц. Шаг дозирования мощности – 10%. Внутренняя камера позволяет разместить 15 автоклавов данной конструкции.

Экспериментально установлено, что для поддержания в реакционной смеси объемом 1 мл температуры 90-100°C достаточно облучать 15 автоклавов, размещенных одновременно в рабочей камере бытовой МВ-печи DAEWOO KOC-1B4KA, каждые 4 минуты при 100% мощности в течение 10-20 секунд. При увеличении объема реакционной смеси время между итерациями немного уменьшается.



Рис. 1. Устройство автоклава. № 1 и № 2 – разъемный контейнер из фторопласта, в который вставляется стандартная полипропиленовая пробирка на 15 мл (№ 3). Пробирка герметично закрывается фторопластовой комбинированной пробкой (№ 4, № 5).

Методики МВ-разложения смесью кислот с фиксацией растворов вскрытия борной кислотой и ЭДТА с использованием специализированных МВ-установок (Sen Gupta, Bertrand, 1995; Pruseth Kamal, 2005), были оптимизированы для разложения силикатных осадков оз. Байкал с более мягкими условиями в бытовой МВ-печи. Для изучения влияния качества реакционной смеси минеральных кислот был проведен ряд экспериментов с различным соотношением объемов  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Получены режимные условия, при которых достигается 70-130%-ное (в рамках погрешности полуколичественного ICP-MS анализа) вскрытие силикатных озерных осадков по большинству элементов: 50 мг осадка, 0.7 мл  $\text{HNO}_3$  (70.39%), 0.3-0.5 мл  $\text{HF}$  (49%), 0.3 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) и 4-6 мл  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (2%-ный раствор с 0.165% ЭДТА). Полнота вскрытия оценивалась в сравнении с традиционным открытым способом разложения, начальная стадия которого (нагревание образца с кислотами) выполнялась микроволновым способом в автоклавах.

Полнота вскрытия оценивалась в сравнении с традиционным открытым способом разложения, начальная стадия которого (нагревание образца с кислотами) выполнялась микроволновым способом в автоклавах. При этом пробы визуально всегда вскрывались лучше, по сравнению с обычным термическим нагреванием, требующим как больших объемов реагентов, так и длительного контакта реакционной смеси с образцом (1/2 суток при комнатной температуре с последующим медленным выпариванием (Бок, 1984; Долежал, Повондра и др., 1968)).

По результатам полуколичественного ICP-MS анализа выявлено несколько групп элементов в зависимости от полноты вскрытия. В первую группу входят элементы, которые вскрываются на 70 – 130% (в пределах погрешности полуколичественного анализа), вне зависимости от состава реакционной смеси и способа пробоподготовки. Это самая большая по количеству элементов группа, представленная металлами: Li, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Ba, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Pb, Th, U, Mo, Ag, Bo

второй группе – элементы, полнота вскрытия которых уменьшается до 40-70% (Tm, Yb, Lu, Sb, As, Ti, V, P, Y, Zr, Nb, Sn, Hf). Третью группу составляют элементы, которые заметно зависят от способа вскрытия (Br, Si, Ta, Be). И, наконец, в четвертую группу входят элементы, для которых аттестованные значения неизвестны (Tl, Bi, I, Cd, Pd). Но поскольку все эти элементы не являются трудно вскрываемыми, то мы можем полагать, что они извлекаются полностью, как и аналогичные по химическим свойствам элементы. Если это так, то стандарт ВЛ-1 можно аттестовать (в рамках полуколичественного анализа) по этим элементам из наших данных (в ppm): Tl =  $0.52 \pm 0.16$ ; Bi =  $0.33 \pm 0.10$ ; I =  $14.3 \pm 4.3$ ; Cd =  $0.31 \pm 0.09$  и Pd =  $0.24 \pm 0.07$ .

Наш метод приемлем для определения всех элементов, за исключением трудно вскрываемых, которыми являются элементы тяжелых минеральных фракций Zr, Nb и Hf; они не могут быть полностью извлечены при кислотном разложении (Бок Р., 1984). Вероятно, что неполное извлечение Sn также может быть следствием его нахождения в трудно вскрываемых минералах, например, в касситерите (SnO<sub>2</sub>).

Использование модели предлагаемого нами фторопластового автоклава с одноразовым вкладышем из стандартной пропиленовой пробирки, в комбинации с МВ-разложением и фиксацией растворов борной кислотой и ЭДТА позволяет достичь полного вскрытия (в рамках погрешности полуколичественного ICP-MS анализа) силикатных байкальских озерных осадков по большинству элементов. Предложенный метод прост и дешев, обеспечивает одновременное вскрытие 15 образцов в бытовой МВ-печи и может быть использован в палеоклиматических исследованиях, где для получения высокоразрешающих летописей необходимо анализировать большое количество проб.

*Работа поддержана программой РАН №16.8 и РФФИ 06-05-91576-JP*

#### *Литература*

- Кингстон Г.М., Джесси Л.Б. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика. М.: Мир., пер. с англ., 1991. 336 с.
- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 428 с.
- Кубракова И.В. Воздействие микроволнового излучения на физико-химические процессы в растворах и гетерогенных системах: использование в аналитической химии // Журн. анал. химии. 2000. Т. 55. № 12. С. 1239.
- Mason CJ, Edwards M, Riby P. The minimisation of aqua regia cross contamination in PFA and TFM microwave digestion vessels using silver as an indicator // ANALYST. 2000. V. 125. № 2. P. 327.
- Sen Gupta J.G., Bertrand N.B. Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. I. Quantitation of Y, Th, U and the lanthanides // Talanta. 1995. V. 42. P. 1595.
- Sen Gupta J.G., Bertrand N.B. Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. Party II. Quantitation of Ba, Cs, Ga, Hf, In, Mo, Nb, Pb, Sn, Sr, Ta and Tl // Talanta. 1995. V. 42. P. 1947.
- Pruseth Kamal L., Yadav Sudesh, Menta Pankaj, Pandey Deepika, Tripathi Jayant K. Problems in microwave digestion of high-Si and high-Al rocks // Current Science. 2005. V. 89. № 10. P. 1668.
- Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. М.: Мир, пер. с чеш., 1968. 276 с.



## ИПП АРДЭС – ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ОБРАБОТКИ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

**Павлов С.М., Шабанова Е.В.**

*Научный руководитель: к.т.н. Васильева И.Е.*

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Атомно-эмиссионный анализ с дуговым возбуждением и визуальной интерпретацией спектров традиционно широко используется при геолого-геохимических исследованиях для изучения элементного состава твердых природных образцов, несмотря на большие случайные и систематические погрешности и полуколичественные результаты. Привлекательность прямого АЭА заключается в простоте пробоподготовки (кроме измельчения, не требуется применения дополнительных операций), информативности (одновременное определение 20-60 элементов в широком диапазоне содержаний) и высокой производительности. Замена приборов с регистрацией спектра на фотопластинку спектрометрами с фотодиодными линейками автоматизирует сбор спектральной информации и существенно снижает погрешности измерения интенсивности. Существующие компьютерные программы обработки спектров основаны на простейших вычислительных моделях и обеспечивают повышение точности результатов только при определении групп элементов в образцах, разбраванных по типам пород, после специальной пробоподготовки. Физическая модель визуальной интерпретации спектров в АЭА, описывающая с необходимой для количественного результата точностью, происходящие в дуговом разряде процессы отсутствует. При использовании теории информации и многомерного статистического анализа была построена концептуальная информационная модель для последовательного решения классификационных и вычислительных задач при обработке спектров. Предложенная информационная модель использована при разработке интегрированного программного продукта (ИПП) АРДЭС.

ИПП АРДЭС предназначен для выполнения многоэлементного дугового атомно-эмиссионного анализа геологических образцов и способен обеспечить как повышение производительности, так и улучшение качества результатов. В Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН установлено спектральное оборудование с многоканальными регистраторами МАЭС; запись спектров выполняется управляющей программой АТОМ. В прямом АЭА наиболее ярко проявляется влияние основы и спектральных помех, увеличивая систематическую погрешность результата анализа. В программе АТОМ учет этих влияний выполняется посредством корректирующих коэффициентов, а в программе АРДЭС их учет основан на многомерных методах анализа данных.

ИПП АРДЭС разрабатывается как аналог способа визуальной интерпретации спектров, т.е. решает классификационные и вычислительные задачи. Программный продукт включает в себя **Базы данных и знаний (БД, БЗ), Систему управления базами данных (СУБД), Модули выполнения вычислительных и классификационных операций** обработки спектральной информации.

**База данных** включает экспериментальные факты: таблицу длин волн элементов; таблицу содержаний элементов в стандартных образцах и контрольных пробах; зарегистрированные спектры этих образцов и проб; метрологические требования к качеству результатов анализа; шаблоны методики для проведения автоматического анализа. **База знаний** состоит из набора правил и условий, обеспечивающих выбор наилучшего способа обработки спектра и расчета

содержаний.

**СУБД** служит для заполнения перечисленных БД и БЗ информацией, контролем над целостностью этой информации, обеспечивает резервное копирование данных, обрабатывает запросы к БД и БЗ.

**Модули решения классификационных задач** используются для достижения следующих целей: хемометрического выбора оптимального аналитического параметра каждой спектральной линии; выбора наилучшей градуировочной модели для каждого или группы анализов; выбора класса объектов, которому соответствует геологический образец по составу макрокомпонентов.

**Модули решения вычислительных задач** используются для достижения следующих целей: построение  $n$ -мерных градуировочных моделей; вычисление статистических характеристик градуировочных зависимостей (ГЗ); расчет содержаний анализов в СО и пробах с помощью различных способов градуировки; расчет пределов обнаружения; составление журналов внутреннего оперативного и приемочного контроля по результатам анализа СО и проб.

БД, входящие в ИПП АРДЭС, являются реляционными и работают на базе СУБД Borland InterBase 6.0. Все данные хранятся в таблицах, которые связаны друг с другом определенными правилами. Построенная таким образом БД способна самостоятельно следить за целостностью хранимых данных. InterBase является клиент-серверной СУБД, обеспечивая корректную обработку одновременных запросов программы к одним и тем же данным. Клиентские ПК, объединенные с сервером в локальную сеть, могут иметь меньшие возможности при сохранении производительности ИПП.

Проектирование БД проводилось методом "объект-связь", для этого использовалось последовательное приведение предметной области к нормальной форме Бойса-Кодда. Данное преобразование позволило разместить данные в таблицах БД таким образом, чтобы избежать избыточного хранения данных (дублирования) и все поля таблиц имели уникальные идентификаторы (простые или составные). Для работы с БД создан удобный, пользовательский графический интерфейс. Предусмотрено: точечное изменение данных – изменение только одной записи в структуре БД; пакетное изменение данных – новые данные заносятся в файл согласно определенному правилу, а затем при помощи последовательного списка команд, эти данные заносятся в соответствующую БД.

Исходные данные для анализа предоставляются программой АТОМ 3.0 в виде структурированного \*.xml файла. Для извлечения необходимых для расчета данных сначала строится дерево данных хранимых в xml-файле, затем производится последовательный просмотр ветвей полученного дерева и извлечение данных. В текущей реализации алгоритма, возможно изменение структуры файла данных, таких как появление новых ветвей дерева или удаление некоторых незадействованных ветвей дерева без нарушения процедуры импорта данных. При импорте проверяется правильность заносимых содержаний в СО или АС согласно БД СО. Это позволяет снять с оператора комплекса времязатратную задачу проверки импортированных данных. Получаемые данные заносятся в динамические OLEVariant массивы, которые способны одновременно хранить разнотипные данные и изменять свой размер во время работы приложения. Возможность одновременного хранения значений строковых, целочисленных и переменных с плавающей точкой позволяет одновременно обрабатывать в одном массиве, как данные, так и метаданные (параметры, описывающие хранимые данные). Такая организация доступа к данным в памяти уменьшает количество обращений к БД и обеспечивает быструю передачу массивов в приложения посредством OLE-технологий.

Изменение размерности массивов обеспечивает оператору комплекса возможность исключать или добавлять к рассмотрению различные аналитические линии, производить перемещение проб, СО и АС из градуировочных массивов в тестовые и наоборот. Эти возможности позволяют исследователю гибко формировать обучающие и тестовые выборки для построения многомерных ГЗ и оценки их качества.

При построении многомерных ГЗ используют матрицы данных, связанные друг с другом определенными зависимостями. Для определения этих закономерностей и построения предсказательной ГЗ используется матричная алгебра, поэтому была создана \*.dll библиотека работы с матрицами, включающая в себя реализацию различных действий матричной алгебры (вычисление определителя матрицы произвольной размерности, решение систем уравнений методом Крамера, умножение, сложение, транспонирование, обращение матриц). Библиотека используется при программировании алгоритмов: одномерных и многомерных МНК; анализа главных компонент (АГК); регрессии на главных компонентах (РГК); проекции на латентные структуры (ПЛС). Для реализации АГК, РГК и ПЛС используется алгоритм последовательных приближений NIPALS, который производит оценку точности построенной модели к каждому набору данных, за счет механизмов минимизации ошибок предсказания.

Расчеты, проведенные любым из перечисленных методов, оцениваются следующими статистическими характеристиками: среднее значение вычисленных содержаний аналитов, относительное среднеквадратичное отклонение, относительная систематическая погрешность результатов (ОСП), размах ОСП, интервал содержаний, стандартная среднеквадратичная погрешность градуировки и стандартная среднеквадратичная погрешность предсказания.

Расчетная информация заносится в рабочие журналы аналитика, журналы внутреннего оперативного и приемочного контроля. Для их ведения используется Microsoft Excel. Такой выбор сделан по следующим причинам: широкие возможности форматирования заносимых данных, наличие мощного математического аппарата, хороший менеджер печати, широкое распространение данного ПО или его бесплатных аналогов. Для формирования отчетов используется "OLE-технологии раннего связывания".

В ИПП АДЭС реализованы принципы "дружественного", интуитивно понятного визуального интерфейса для обычных пользователей аналитиков. Широко применяются сочетания "горячих клавиш" для доступа к различным функциям программы, всплывающие и контекстные меню.

В разработанный ИПП впервые для дугового АЭА включен выбор ОАП, расчет и поиск оптимальных  $n$ -мерных ГЗ, оценка соответствия макросостава проб и градуировочных образцов. Применение ИПП АДЭС как инструмента для обработки спектров для разработки методик анализа и использования шаблонов этих методик позволяет сделать автоматизированный дуговой АЭА экспрессным и производительным.

# МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫБОРУ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПАРАМЕТРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ СЕРЕБРА, МЕДИ И ХРОМА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ СПОСОБОМ ВДУВАНИЯ-ПРОСЫПКИ

**Романова А.С., Шабанова Е.В.**

*Научный руководитель: к.т.н. Васильева И.Е.*

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

В Институте геохимии имени А.П. Виноградова СО РАН установлен аппаратный комплекс для выполнения дугового АЭА по способу вдувания-просыпки, состоящий из дифракционного спектрографа ДФС-458 С, десяти фотодиодных линеек по 2580 фотодиодов (линейный размер фотодиода 12,5 мкм), генератора «Шаровая молния», регистрирующей и обрабатывающей программы АТОМ. Данный комплекс применим для определения легколетучих и среднелетучих элементов.

Для получения спектров используется измельченное вещество без предварительной пробоподготовки. Поэтому в спектрах ярко проявляются эффекты влияния процессов испарения вещества, возбуждения атомов на интенсивность фона и спектральных линий (неспектральные помехи), а так же наложение мешающих линий элементов и молекулярных полос (спектральные помехи). В этой ситуации одним из способов полного или частичного учета влияния помех является выбор соответствующего аналитического параметра (АП) каждой спектральной линии. Под аналитическим параметром понимается оценка аналитического сигнала, получаемая при определенном учете фона и вычисления интенсивности спектральной линии определяемого элемента. Задание способа учета фона зависит от спектрального окружения линии, которое меняется в зависимости от элементного состава проб. В программе АТОМ существует возможность варьирования способов поиска максимума пика линии и задания фона: поиск границ линий (максимум интенсивности линии, минимум интенсивности фона, ручной), поиск центра линии (автоматический, полуавтоматический, ручной), вычисление фона (под максимум пика, среднее значение, слева, справа, максимальное, минимальное, полином), вычисление интенсивности линии (площадь, интеграл по заданному числу диодов, среднее). Меняя сочетания способов учета фона и расчета интенсивности для каждой спектральной линии, можно задать десятки вариантов АП.

Наилучший вариант АП (Шабанова, 2005) должен иметь максимальное значение среднего арифметического интенсивности, минимальный разброс ( $s_f$ ) и наименьшую скошенность ( $A_{Ю}$ ). Процедура ранжирования признаков и выбора оптимального АП выполняется для каждого  $n$ -го градуировочного образца. Максимальному значению каждого среднего АП присваивается ранг 1, для остальных значений ранг приравнивается нулю; минимальным значениям  $s_f$  и  $A_{Ю}$  присваиваются ранги равные 1, для остальных значений ранги равны нулю. По сумме рангов выбирают наилучший вариант АП. Эта процедура повторяется для всех СО. Оптимальный АП, общий для исследуемой спектральной линии во всех СО, вычисляется как наиболее часто повторяющийся вариант.

На описанной выше спектральной установке при переменном токе 20 А, с использованием дифракционной решетки (1800 штр/мм), в диапазоне 195-365 нм были зарегистрированы спектры более 30 природных стандартных образцов горных пород (СГД-2, СГ-1А, СГ-2, СГ-3, СТ-1А, СТ-2А, ССВ-1, ВСР-1, СКД-1, Г-1, Г-2, ССЛ-1, СДУ-1), руд (ЗХК-1-00, СЗР-2, СЗХ-1, СЗХ-3, СЗХ-4, СЗК-3, СЛг-1, СОП 69-90) и осадков (СГХМ-3). Навеска 150 мг, время экспозиции 26 с.

Рассмотрим выбор АП спектральных линий для элементов Ag, Cu и Cr в

Таблица 1

## Характеристики спектральных линий, линий мешающих компонентов и разность длин волн

Аналит, степень ионизации	Длина волны, нм	Предел обнаружения, % мас.	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность	Характеристика наложений				Разность длин волн аналита и интерферента, нм
					Элемент, степень ионизации, длина волны, нм	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность	Предел обнаружения, % мас.	
Ag I	328,068	0,0001	3,78	2000R <sup>1</sup>	Mn I 328,08 Fe I 328,026	5,91 7,08	60 150	0,1	0,012 0,042
Ag I	338,289	0,0003	3,66	1000R	Sb I 338,315 мол. пол. CN	5,69	40	0,5	0,026
Cu I	282,437	0,001	5,78	1000	U 282,44 Ag 282,44	4,42 8,13	16 150	1 3	0,003 0,003
Cu I	261,837	0,003	6,12	500w	Mn II 261,814 Cr I 261,827 V II 261,844	8,15	50 15 1	0,15	0,023 0 0,008
Cr I	301,492 301,480 301,530	0,0001	5,09 5,08 5,07	300R 300R 200R	Mn I 301,47 U II 301,48 V II 301,422		15 6 10	1 0,5	0,022 0,012 0,01
Cr II	284,325	0,001	5,9	125	Fe I 284,3215 Fe I 284,332	5,27	– 6		0,004 0,007
Cr II	267,717	0,001	3,18	35	W I 267,728 V 267,711	5,04	16 9	>0,1 0,003	0,011 0,006
Cr II	298,919	0,003	5,11	10	Bi 298,903	5,55	250wh <sup>2</sup>		0,016

<sup>1</sup> линии, обладающие склонностью к сильному и слабому самопоглощению;<sup>2</sup> линии неясные или диффузные

условиях программы АТОМ. Аналитические линии серебра, меди и хрома приведены в таблице 1. Спектр серебра беден линиями, поэтому выбор аналитических линий ограничен двумя приведенными. Линии серебра близки по пределам обнаружения и обе испытывают наложение. Справа от линии Ag 328,068 расположена интенсивная линия Mn 328,08 нм. Если содержание Mn больше 0,1 %, учет вклада этой линии марганца в сигнал линии серебра необходим. Разность длин волн Ag и Mn менее линейного размера фотодиода, поэтому вариации способов задания фона не обеспечивают снижение влияния этой спектральной помехи. Учет выполняется изменением способа расчета интенсивности (площадь, интеграл с количеством диодов 3, интеграл с количеством диодов 1) при задании фона на интервале (рис. 1 а-в).

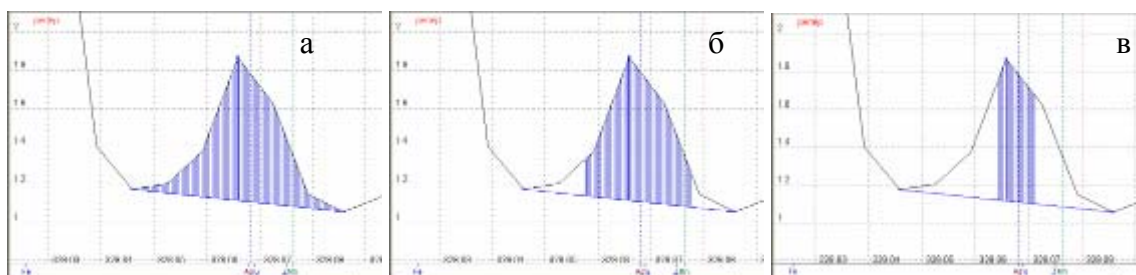


Рис 1. Варианты расчета интенсивности линии Ag 328.068 для СГД-2 (Ag 0,1 г/т; Mn 0,129 % масс.): а – площадь; б – интеграл 3 диода; в – интеграл 1 диод

Линия Ag 338,289 нм испытывает наложение со стороны молекулярной полосы CN и линии Sb 338,315 нм. Помеха молекулярной полосы для всех образцов постоянна и наиболее значима для содержаний серебра менее 0,1 г/т. Эффективным способом её учета является вычитание из спектров проб контрольного опыта – спектра графита с содержанием серебра менее 0,005 г/т. Учет спектральной помехи выполняется при задании фона на интервале или фона справа от контура линии Ag (рис. 2 а, б). Учет вклада линии сурьмы в сигнал линии серебра необходим при её содержании в образцах более 0,5 %, что характерно только для богатых сурьмяных руд. Для рядовых геохимических проб эту помеху можно не учитывать, так как кларк сурьмы составляет  $2 \cdot 10^{-5}$  %.

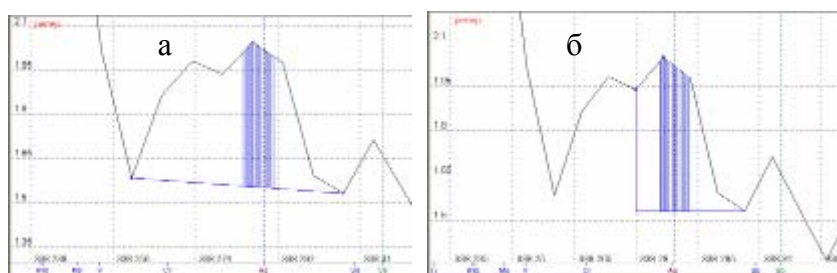


Рис. 2. Варианты учета фона линии Ag 338,289 нм для СТ-2А: а – на интервале; б – справа

Аналогичные исследования были выполнены для спектрального окружения линий меди и хрома (табл. 1). Для них были заданы и рассчитаны следующие варианты аналитических параметров (табл. 2) по спектрам различных стандартных образцов. Оптимальные АП для каждой линии отмечены жирным шрифтом.

Таким образом, при выполнении методики по способу вдувания-просьпки рекомендуется использование этих вариантов расчета АП при определении серебра, меди и хрома.

Таблица 2

## Варианты расчета АП и суммы их рангов

Элемент	Длина волны, нм	Площадь; фон под максимум пика	Интеграл (3 диода); фон под максимум пика	Интеграл (1 диод); фон под максимум пика	Площадь; фон среднее значение	Интеграл (3 диода); фон среднее значение	Интеграл (1 диод); фон среднее значение	Интеграл (3 диода); фон справа	Интеграл (1 диод); фон справа	Интеграл (3 диода); фон слева	Интеграл (1 диод); фон слева	Площадь; фон полином (1;2)	Площадь; фон полином (2;1)	Интеграл (1 диод); фон полином (2;1)
Ag	328,068	<b>40</b>	9	14	32	15								
	338,289	<b>33</b>	8	10	21			8	10					
Cu	282,437	11	<b>14</b>	7						4	4			
	261,837	7	7	7					8	9	<b>21</b>			
Cr	301,492	<b>23</b>	9	8			6	6		6				
	284,325	5		4						9			<b>13</b>	5
	267,717	<b>18</b>	4	6		3								
	298,919	4	7	9				<b>12</b>					8	

## Литература

Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Непомнящих А.И. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе // ЗЛ. 2005, Т. 71 № 1. С. 11-18.

## АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВАХ С УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ИНТЕНСИФИКАЦИЕЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Рязанцева О.С.<sup>1</sup>, Гончарова Н.Н.<sup>2</sup>

1. *Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

2. *Иркутский государственный университет, Иркутск*

Повышенный интерес к проблемам определения ртути в различных объектах вызван ее способностью к миграции, биоконцентрированию и высокой токсичностью. Ведущую роль в процессе накопления ртути в природных средах играют гуминовые кислоты. Они являются высокоэффективными комплексообразующими сорбентами, способствующими концентрированию ртути и других тяжелых металлов (Ковалевский, 2000).

В связи с этим разработана экспрессная методика атомно-абсорбционного определения ртути в гуминовых кислотах. Экспрессность метода была достигнута за счет использования ультразвуковой интенсификации пробоподготовки. В основу был положен способ определения ртути в почвах и биологических объектах.

Влияние мощного ультразвука на анализируемую пробу, находящуюся в смеси кислот, связано с эффектом акустической кавитации. За счет огромных перепадов избыточного давления и микротечений, возникающих на границе раздела проба-смесь кислот, ультразвук значительно ускоряет процесс разрушения органических комплексов в смеси и способствует быстрому выводу ртути в кислотный раствор (Хизанишвили и др., 1988).

Выбор оптимальных условий ультразвукового извлечения ртути проводили на пробе гумата калия. На основе полученных экспериментальных данных были выбраны условия ультразвукового извлечения ртути из гуминовых веществ: смесь хлористоводородной и азотной кислот в соотношении 1:3 разбавленная в 5 раз, время воздействия ультразвука равное 2 минутам (рис. 1), масса навески 250 мг и объем раствора 25 мл. Определение содержания ртути в подготовленных растворах проводили непламенным атомно-абсорбционным методом на анализаторах ртути типа «Юлия-2» и «РА-915+».

Воспроизводимость определения ртути была оценена в результате обработки результатов двух параллельных разложений 23 проб гуминовых веществ. Относительная погрешность  $Sg$  составила 0,12 при  $f = 23$ .

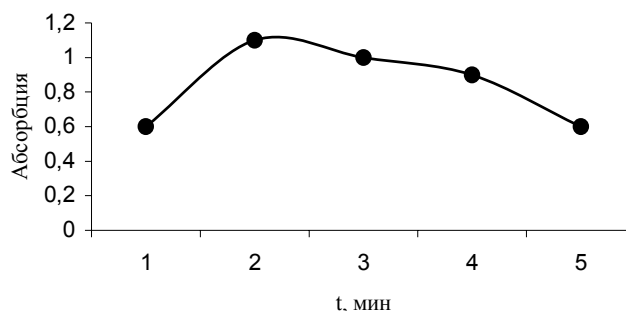


Рис. 1. Зависимость атомной абсорбции ртути от времени воздействия ультразвуковой обработки.

Исследование правильности было проведено по государственному стандартному образцу почв разного состава (табл.1).

Установлено, что систематическая погрешность не является значимой.



Таблица 1

**Исследование правильности определения ртути по ГСО почв**

Название ГСО	Содержание, % масс. * 10 <sup>-4</sup>	
	найденное	аттестованное
СДПС-1	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01
СКР-1	0,01 ± 0,02	0,08 ± 0,03
СДПС-2	0,13 ± 0,03	0,13 ± 0,02
ССК-2	0,13 ± 0,03	0,18 ± 0,06
СЧТ-2	0,22 ± 0,05	0,21 ± 0,07
СКР-2	0,30 ± 0,07	0,26 ± 0,08
СДПС-3	0,28 ± 0,07	0,30 ± 0,10
ССК-3	0,36 ± 0,09	0,36 ± 0,10

Кроме стандартной методики, для проверки правильности результатов был использован метод стандартных добавок на пробе гумата. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Оценка правильности определения ртути способом добавок**

Введено, мкг/л C <sub>1</sub>	Найдено, мкг/л		ΔC = C <sub>2</sub> - C <sub>1</sub>	S <sub>ΔC</sub>	δ <sub>ΔC</sub>
	C <sub>сд</sub>	C <sub>2</sub> = C <sub>сд</sub> - C <sub>0</sub>			
1	1,8	1,06	0,06	0,23	0,48
2	3,2	2,46	0,46	0,39	0,81
4	6,0	5,26	1,26	0,73	1,51

Как видно из табл. 2, расхождение не превышает случайную погрешность, то есть не является значимым.

Данные содержания ртути в гуминовых веществах представлены в табл. 3. Анализ проводился двумя методиками: с ультразвуком и стандартной методикой. В качестве стандартной была использована методика непламенного атомно-абсорбционного определения ртути на «РА-915+», после термической деструкции кислотами.

Таблица 3

**Сравнение разных методик анализа ртути (мг/кг) в пробах гуминовых веществ**

Методика		Разрабатываемая	Стандартная
Объект анализа		Ультразвуковое «Юлия-2»	Термическое «РА-915+»
Уголь	Загустайский	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01
	Хольбольджинский	0,09 ± 0,01	0,14 ± 0,02
	Ахаликский	0,35 ± 0,05	0,36 ± 0,05
	Тугнуйский	0,46 ± 0,07	0,39 ± 0,06
Гуминовая кислота (из угля 1)		0,90 ± 0,13	0,70 ± 0,10
Гумат натрия		4,3 ± 0,6	5,5 ± 0,8

Как видно из табл. 3, расхождение между результатами не значимо.

В табл. 4 представлены результаты определения ртути в продуктах исходного угля и полученных из него гуминовых кислот и гумате натрия на анализаторе ртути «Юлия-2» после ультразвукового извлечения. Эти же растворы проанализировали на анализаторе «РА-915+». В последней колонке таблицы 4 приведены результаты стандартной методики, выполненные на «РА-915+», после термического разложения.

Таблица 4

**Результаты определения содержания ртути в углях различных месторождений**

№ n/n	Объект анализа	Содержание, мг/кг		
		Ультразвуковое		Термическое
		«Юлия-2» n = 2	«РА-915+» n = 1	«РА-915+» n = 2
1	Уголь каменный Тугнуйский разрез	0,46 ± 0,07	Не опр.	0,40 ± 0,07
2	Уголь окисленный бурый Ахалинское месторождение	0,35 ± 0,05	0,33 ± 0,05	0,36 ± 0,06
3	Уголь окисленный бурый Гусиноозерское месторождение Хольбольджинский разрез	0,08 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,14 ± 0,02
4	Уголь окисленный бурый Загустайское месторождение	0,10 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01
5	Гуминовые кислоты из окисленных углей Загустайское месторождение	0,90 ± 0,13	0,87 ± 0,12	0,70 ± 0,12
6	Гумат натрия из окисленных углей Загустайское месторождение	4,3 ± 0,6	4,2 ± 0,6	5,5 ± 0,9

Как видно из табл. 4, наблюдается повышенное содержание ртути в гуминовых кислотах и особенно в гумате натрия по сравнению с исходным сырьем-углем.

Результаты анализа гуминовых веществ товарной продукции ООО «Гумат» представлены в табл. 5.

Таблица 5

**Результаты определения содержания ртути в гуминовых веществах товарной продукции ООО «Гумат»**

Объекты анализа	Характеристика	Число определений	Содержание, мг/кг
Гумат	Проба № 80	7	0,74±0,07
Гумат + 7	Удобрение на основе гуматов (37%) с микроэлементами Zn, Cu, Mn, Mo, B, Co, Fe	2	0,30±0,05
1		2	0,30±0,05
2		2	0,55±0,10
Ортон-Гумат	Удобрение на основе гуминовых кислот	3	0,10±0,01
Ортон-Рост	Удобрение на основе гуминовых кислот с микроэлементами	3	0,10±0,01

Как видно из таблицы, содержание ртути в удобрениях Гумат+7 и Ортон находится намного ниже предельно допустимой концентрации для почв (2,1 мг/кг).

Таким образом, разработанная методика позволяет решать задачу экспрессного аналитического контроля ртути в гуминовых веществах.

*Литература*

- Ковалевский А.Л. Экологическая биотехнология и нормирование загрязнения биосферы ртутью // Геол. Ин-т СО РАН. – 2000. – 48 с.
- Хизанишвили Н.И., Оладко В.П. Минерализация биологических материалов с помощью ультразвука // Проблемы аналитической химии. Москва: Наука, 1988. – Т.8. – С. 44-48.

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА АУТИГЕННОГО УРАНА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗ. БАЙКАЛ.

Чебыкин Е.П., Гольдберг Е.Л., Куликова Н.С., Жученко Н.А.,  
Степанова О.Г., Малопевная Ю.А.

*Лимнологический институт СО РАН, Иркутск*

Донные осадки оз. Байкал представляют большой интерес для реконструкции внутриконтинентальных палеоклиматов. Отклик водосборного бассейна Байкала и самого озера на изменения климата фиксируется в донных отложениях в виде разнообразных сигналов. Уран в этом ряду занимает особое место, поскольку не только отражает изменение климатических условий, но и позволяет проводить независимую «абсолютную» датировку, что является одной из важных задач палеоклиматических реконструкций. Предпосылки для такого датирования были изучены ранее (Edgington et al, 1996; Гольдберг, Грачев, 1998) и реализованы для нескольких кернов, отобранных на подводном Академическом хребте в оз. Байкал (Гольдберг, Грачев. и др, 2001).

Целью данной работы являлась разработка и оптимизация метода селективного извлечения аутигенного урана из силикатных озерных осадков. Исходя из поставленной задачи, необходимо было подобрать такой экстрагент, который извлекал бы из осадков только аутигенные нуклиды урана, не затрагивая при этом терригенных. Важно заметить, что поскольку нам требуется определить только изотопные отношения, то нет необходимости извлекать *весь* аутигенный уран из осадка. Методы и различные реагенты, используемые для полного извлечения подвижного урана, описаны в (Кузнецов, 1976). Автор работы, рекомендовал использовать 0,7 М раствор  $\text{NaHCO}_3$  как селективный экстрагент, наиболее полно извлекающий аутигенный уран. Утверждается (Кузнецов, 1976), что при этом переход *терригенного* урана в раствор практически исключается на основании того, что бикарбонат натрия не растворяет зерен минералов и не изменяет их структуру.

В результате исследований был разработан простой, надежный и высокопроизводительный метод прямого определения изотопного состава аутигенного урана в силикатных озерных донных осадках. Метод основан на исследовании кинетики селективного извлечения аутигенного урана из осадков слабыми растворами гидрокарбоната аммония с последующим анализом нуклидов методом ICP-MS. Контаминация аутигенного урана терригенным отслеживалась путём одновременного измерения содержания  $^{232}\text{Th}$  и ряда других кластогенных элементов в исследуемых экстрактах. Селективность извлечения аутигенного урана из осадков, достигнутая при их обработке 1%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , оказалась не хуже 99%.

Сравнение эффективности экстракции 4-х и 1%-ным  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в кинетическом эксперименте было выполнено на образце горизонта 197 см датированного ранее керна VER-99-1 st2 GC, взятого на вершине подводного Академического хребта (Каргинский интерстадиал). Этот эксперимент показал (см. рис. 1), что кинетика извлечения урана, по крайней мере, на самых первых стадиях, почти не зависит от концентрации  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . За первые пять минут оба экстрагента, 4-х и 1%-ный  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , извлекают примерно одинаковое количество урана, – 15 и 12% соответственно. Далее скорость извлечения зависит от силы раствора.

В соответствии с методом изохрон в его кинетическом варианте реализации (Schwarcz, Latham, 1989), зависимость отношения  $A4/A2$  от  $A8/A2$  для серии экстрактов из одного образца должна описываться прямой линией с тангенсом наклона, равным истинному отношению  $A4_{\text{aut}}/A8_{\text{aut}}$  в исследуемом образце.

Изохроны для экстрактов 4-х и 1%-ного  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  приведены на рис. 2. Можно видеть, что, в самом деле, получаются прекрасные линейные зависимости ( $R^2 = 0,9997$ ), и отношение  $A4_{\text{aut}}/A8_{\text{aut}}$  в исследуемом образце, в соответствии с методом изохрон (Schwarcz, Latham, 1989) равно  $1,304 \pm 0,009$  (для 1%) и  $1,316 \pm 0,010$  (для 4%).

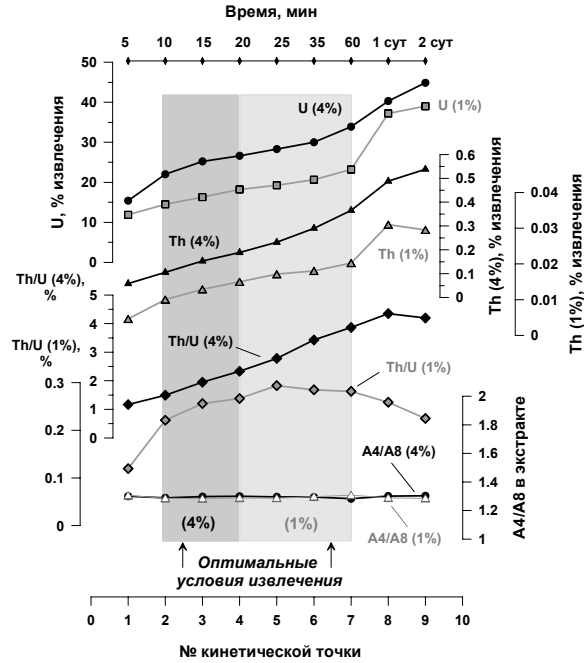


Рис. 1. Кинетические профили извлечения урана и тория из байкальских осадков (горизонт 197 см керна VER-99-1 st2 GC) 4-х и 1%-ным растворами  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Показаны профили концентрационных отношений Th/U (в %) и активностей изотопов урана A4/A8 в экстрактах. Прямоугольной заливкой отмечены оптимальные условия извлечения аутигенного урана для каждого случая.

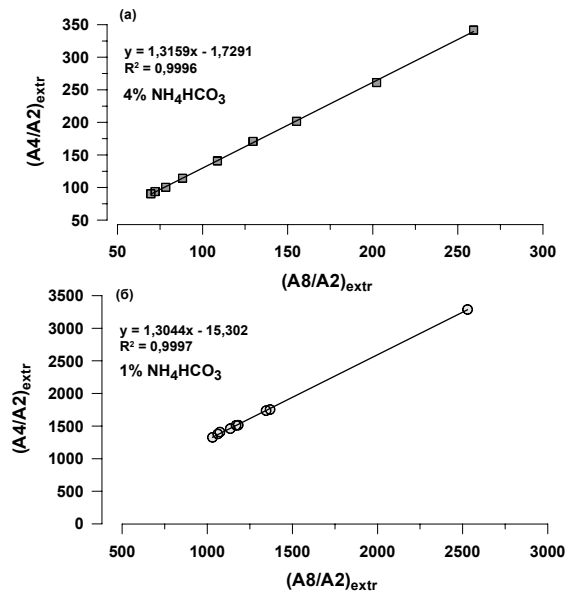


Рис. 2. Изохроны  $A4/A2 - A8/A2$  в серии последовательной экстракции 4%-ным (а) и 1%-ным (б) растворами гидрокарбоната аммония.

Кинетические исследования зависимости степени извлечения U и Th от силы экстрагента (1-8%-ные растворы) показали, что 1%-ный раствор  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  извлекает

тория по отношению к урану меньше всех (менее 1%) и, следовательно, является наиболее пригодным для целей селективной экстракции аутигенного урана. Оптимальное время экстракции составляет 20-60 минут. В то же время, эксперименты, проведенные на шести ключевых горизонтах датированного ранее керна, не выявили достоверных различий в изотопном составе аутигенного урана, извлекаемого разными по силе экстрагентами, что говорит о надежности метода и адекватности используемых поправок на контаминацию терригенными нуклидами. Высокая экспрессность метода и простота пробоподготовки позволяют использовать его для массовых серийных анализов, что является определяющим фактором для палеоклиматических реконструкций, требующих получения высокоразрешающих летописей.

Полученные величины отношений  $A4_{\text{aut}}/A8_{\text{aut}}$  аутигенного урана в исследуемых образцах известного возраста, скорректированные на распад  $^{234}\text{U}$ , дают исходное отношение  $\beta = (A4_{\text{aut}}/A8_{\text{aut}})_{t=0}$  в осадке в момент его захоронения и прямо доказывают, что уран-урановое отношение в воде Байкала не было постоянным, а менялось в зависимости от климата. Это в корне противоречит постулатам Эджингтона (Edgington et. al., 1996), который по аналогии с океаном принимает величину  $\beta$  постоянной. Теоретический профиль уран-уранового отношения в воде Байкала, реконструированный по данным высокоразрешающей изотопной стратиграфии (Чебыкин и др., в печати) из предположения о постоянстве терригенного фона ( $f = A8_{\text{ter}}/A2_{\text{ter}}$ ), демонстрирует прекрасную сходимость с результатами прямых экспериментальных определений и выявляет закономерности отклика  $\beta$  на климатические изменения.

Таким образом, прямое экспериментальное определение суммарных и аутигенных нуклидов в осадках расширяет возможности для реализации абсолютного U-Th датирования некарбонатных озерных осадков, в том числе и оз. Байкал на интервалах, соответствующих ледниковым периодам, осадки которых содержат большую долю терригенной компоненты. Строгое вычленение доли терригенного и аутигенного урана открывает принципиальную возможность исследования вариабельности источников поставки терригенного материала и уточнения полученной ранее модели реконструкции влажности климата в Восточной Сибири (Чебыкин и др., в печати).

*Работа поддержана грантом РФФИ № 04-05-64395, а также Интеграционными проектами СО РАН № 121 и № 143.*

#### *Литература*

- Edgington D.N., Robbins J.A., Colman S.M., Orlandini K.A., Gustin M.-P. Uranium-series disequilibrium, sedimentation, diatom frustules and paleoclimate change in Lake Baikal // Earth Planet. Sci. Lett., 1996, v. 142, p. 29-42.
- Гольдберг Е.Л., Грачев М.А. Алгоритм U-Th-датировки некарбонатных осадков озера Байкал // Проблемы реконструкции климата и природной среды голоцена и плейстоцена Сибири / Ред. И.А. Лучинская, Новосибирск, Изд-во Ин-та археологии и этнографии СО РАН, 1998, с. 103-109.
- Гольдберг Е.Л., Грачев М.А., Эджингтон Д.Н., Навье Ж., Андре Л., Чебыкин Е.П., Шульпяков И.О. Прямая уран-ториевая датировка двух последних межледниковий в осадках озера Байкал // Докл. РАН, 2001, т. 380, № 6, с. 805-808.
- Schwarcz H.P., Latham A.G. Dirty calcite. 1. Uranium series dating of contaminated calcite using leachates alone // Chem. Geol. (Isote. Geosci. Section), 1989, v. 80, p. 35-43.
- Кузнецов Ю.В. Радиохронология океана, М., Атомиздат, 1976, 280 с.
- Чебыкин Е.П., Гольдберг Е.Л., Куликова Н.С., Жученко Н.А., Степанова О.Г., Малопевная Ю.А. Прямой метод определения изотопного состава аутигенного урана в донных отложениях оз. Байкал // отправлено в печать.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ (ЭПГ) В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ.

**Чирко О.С.**

Научный руководитель – канд. хим. наук, с.н.с. В.Г. Цимбалист  
*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

В 90-х годах в научных изданиях появились сведения о повышенных содержаниях платины и её спутников в черносланцевых толщах. В связи с этим появилась новая проблема определения ЭПГ в геологических объектах с высоким содержанием углерода (Золотов и др., 2003).

Трудность анализа таких пород связана с тем, что углерод значительно усложняет процесс анализа, а также со своеобразием форм существования в них ЭПГ.

Нами экспериментально показана необходимость удаления основной части углеродистого вещества из состава пробы. Опробованы разные доступные способы: окислительное спекание, ступенчатый обжиг при разных температурах с доступом кислорода (воздуха) в печь и без доступа, опробована разная степень измельчения образцов при подготовке к анализу (до 200 меш и сверхтонкое измельчение). В выбранных оптимальных условиях опробована методика разложения образцов с последующим атомно-абсорбционным определением в них ЭПГ. Методика включает в себя: предварительный ступенчатый обжиг проб, обработку плавиковой кислотой при наличии кремния, спекание сухого остатка с окислительной смесью ( $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 4:1$ ), выщелачивание, перевод ЭПГ в хлориды, экстракция смесью экстрагентов: 0,25М алкиланилин + 0,1М сульфиды нефти.

Показано: предварительный обжиг с доступом воздуха облегчает окисление углерода. Обжиг при  $650^\circ\text{C}$  приводит к меньшим потерям ЭПГ, чем при более высоких температурах.

Правильность определения ЭПГ контролировались методом добавок стандартного образца в анализируемые пробы.

Показано, что прецизионность при определении ЭПГ в пробах при сверхтонком измельчении значительно снижается: для Pt с 10% до 2,8% , для Pd с 10,7% до 6,8% , для Rh с 44,4% до 11,8% .

### *Литература*

Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов В. М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. «Едиториал УРСС». 2003.

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ПО СПОСОБУ ВДУВАНИЯ-ПРОСЫПКИ С ПОМОЩЬЮ ИПП АРДЭС

**Шабанова Е.В., Павлов С.М., Романова А.М.**

*Научный руководитель: к.т.н. Васильева И.Е.*

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

В 2006 году в Институте геохимии им. А.П. Виноградова установлен новый спектральный комплекс с фотоэлектрической регистрацией спектров для выполнения дугового атомно-эмиссионного анализа по способу вдувания-просыпки. Комплекс состоит из:

- автоматизированного устройства "Поток" для введения порошковых проб в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки, встроенный спектроаналитический генератор "Шаровая молния";
- светосильного спектрографа ДФС-458 с вогнутыми дифракционными решетками и фотодиодными линейками МАЭС, расположенными на круге Роуланда. Ширина щели спектрометра 15 мкм; трехлинзовая система освещения;
- ПО АТОМ 3.0 для управления работой генератора и МАЭС;
- ИПП АРДЭС для обработки зарегистрированной спектральной информации.

Появление нового программно-аппаратного комплекса потребовало модернизации аттестованной методики полуколичественного АЭА [СТП ПГО-007-83] с учетом новых возможностей оборудования. Эта методика использует для получения спектров способ вдувания-просыпки с фотографической регистрацией и визуальную интерпретацию спектра.

Способ вдувания-просыпки является экспрессным вариантом АЭА и широко используется при геологоразведочных работах для геохимических поисков месторождений золотосеребряных и комплексных полиметаллических руд. Несмотря на то, что аналитическая навеска для анализа золота часто является непредставительной, одновременное определение элементов-спутников золота (Ag, As, Sb, Bi, Cu и др.) существенно повышает достоверность аналитических данных. У такого способа введения вещества в дуговой разряд имеются определенные недостатки:

- ✓ неполное сгорание вещества пробы в плазме дуги (только 50-70 %), являющееся причиной значительного влияния основы, минералогического и гранулометрического составов на интенсивность линий аналитов. И, как следствие, большие систематические погрешности результатов определения элементов даже для элементов, которые, в большинстве случаев, успевают полностью испариться из поступающей в разряд аналитической навески (Ag, As, Bi, Ge и др.);
- ✓ значительный эффект "памяти".

Перечисленные недостатки можно нивелировать точным измерением интенсивности аналитических линий с использованием МАЭС, но и в этом случае результаты анализа являются полуколичественными. Эффект "памяти" снижается при увеличении тока обжига электродов до 30 А в первые 10 с цикла. Наблюдаемые систематические погрешности можно учесть, только подобрав градуировочные образцы идентичные исследуемым пробам по валовому химическому, гранулометрическому и минералогическому составам, что практически нереально для массового экспрессного анализа неохарактеризованных проб.

Для 20 элементов в условиях получения спектра, определенных методикой, возможно снижение величин систематических погрешностей до уровня требований к

результатам КХА за счет учета влияния мешающих линий и основы при обработке спектров в ИПП АРДЭС. Улучшение точности результатов достигается: 1) при вычислении оптимального варианта аналитического параметра спектральной линии (ОАП), который учитывает особенности состава образцов и спектральной установки, и 2) при построении и использовании в анализе многомерных градуировок, учитывающих присутствие в образце петрогенных (макроэлементов) элементов и элементов, создающих спектральные помехи.

Аттестационные исследования методики были спланированы и осуществлялись в соответствии с требованиями и алгоритмами, утвержденными в нормативной документации Министерства природных ресурсов РФ по разработке методик количественного химического анализа [ОСТ 41-08-212-04]. В соответствии с регламентированными процедурами было выполнено накопление данных для проведения эксперимента, направленного на определение значений показателей точности определений, выполняемых в соответствии с разработанной методикой:

- по оценке, характеристик составляющих погрешности;
- по разработке процедур контроля точности получаемых результатов.

Перед непосредственным выполнением анализа исследуемые пробы твердых природных и техногенных образцов истираются до крупности менее 150 меш и сушатся при температуре 105°C. От каждого образца сравнения или пробы отбирают две аналитические навески по 150 мг. Спектры образцов регистрируют в диапазоне 195,35-366,83 нм. Время цикла обработки одной пробы 30 с; ток 20 А. В регистрирующей программе АТОМ в окно "Таблица данных" вводят аналитические линии определяемых элементов, линии-аналоги их спектральных помех и линии петрогенных элементов. Для всех спектральных линий в настройках указывают полуавтоматический способ поиска максимума линии и способ учета фона на интервале, а также индивидуальные для каждой спектральной линии способы вычисления интенсивности их оптимальных аналитических параметров. Формируемый файл данных включает спектры обучающей, тестовой выборки и спектры партии анализируемых проб. Обучающей выборкой являются спектры природных стандартных образцов (СО) и искусственных аттестованных смесей (АС). Такое составление обучающей выборки позволяет заполнить пропуски в таблице содержания всех элементов стандартных образцов, в которых аттестовано небольшое число элементов (от 2-х до 10-15 элементов). Затем регистрируют спектры анализируемой партии проб. После записи спектров 20 анализируемых проб регистрируют спектры СО и АС, которые составляют тестовую выборку. Во всех спектрах "Таблицы данных" вычисляются оптимальные аналитические параметры каждой спектральной линии аналитов, которые используются при градуировке. Измерения ОАП в спектрах тестовой выборки позволяют проконтролировать стабильность работы аппаратуры во времени.

Спектры обучающей и тестовой выборки используют для формирования таблицы экспериментальных данных и вычисления параметров оптимальной градуировочной зависимости (ОГЗ), которая находится ранжированием результатов размахов относительной систематической погрешности используемых выборок. На основе выбранных ОГЗ, обеспечивающих наиболее полный учет влияния спектральных и неспектральных помех, проводят вычисление массовых долей определяемых элементов в стандартных образцах и пробах, а также их метрологических характеристик, которые заносятся в Журнал результатов анализа. Результаты статистической обработки записываются в Журналы ВОК и ВПК, встроенные в ИПП АРДЭС. Нормативы и алгоритмы проведения ВОК



прецизионности, повторяемости и точности соответствуют ОСТ 41-08-265-04. Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

Разработанная методика прямого атомно-эмиссионного анализа по способу вдувания-просыпки при определении указанных элементов обеспечивает с доверительной вероятностью  $P=0,95$  получение результатов измерений с погрешностью не превышающей значений, приведенных в таблице 1. Указанная в таблице погрешность соответствует требованиям к точности, утвержденными МПР России. Фактический запас точности метода для большинства интервалов содержаний 10 определяемых элементов составляет  $0,5 \leq Z \leq 3$ , что соответствует значению допустимого относительного среднего квадратичного отклонения, установленному для II-IV категорий классификации методов лабораторного анализа по точности результатов.

Таблица 1

**Диапазоны измерения содержаний элементов и характеристики погрешности их измерения**

Определяемый элемент	Диапазон измерения содержаний, г/т	Характеристика погрешности измерения ( $\pm\Delta$ ), г/т
Серебро	От 0.02 до 0.2 вкл.	0,73 С
	Свыше 0.2 до 1.0 вкл.	0,59 С
	Свыше 1.0 до 10.0 вкл.	0,61 С
	Свыше 10.0 до 20.0 вкл.	0,59 С
	Свыше 20.0 до 100.0 вкл.	0,59 С
Мышьяк	От 0.0002 до 0.002 вкл.	0,24 С
	Свыше 0.002 до 0.05 вкл.	0,55 С
	Свыше 0.05 до 0.5 вкл.	0,07 С
	Свыше 0.5 до 8 вкл.	0,63 С
Сурьма	От 0.00005 до 0.0002 вкл.	0,91 С
	Свыше 0.001 до 0.02 вкл.	0,49 С
Медь	От 0.0005 до 0.005 вкл.	0,34 С
	Свыше 0.005 до 0.05 вкл.	0,29 С
Свинец	От 0.0005 до 0.005 вкл.	0,51 С
	Свыше 0.01 до 0.02 вкл.	0,32 С
	Свыше 0.02 до 0.5 вкл.	0,15 С
Цинк	От 0.001 до 0.02 вкл.	0,58 С
	Свыше 0.02-0.5 вкл.	0,53 С
Золото	От 0.8 до 50 вкл.	0,85 С
Бор	От 0.0005 до 0.002 вкл.	0,65 С
	Свыше 0.002 до 0.02 вкл.	0,19 С
Фосфор	От 0.005 до 0.1 вкл.	0,22 С
	Свыше 0.1 до 0.6 вкл.	0,24 С

Выполненные предварительные аттестационные исследования, включавшие эксперименты по сбору и обработке данных при использовании автоматизированного спектрального комплекса и технологии обработки спектров в ИПП АРДЭС, показали улучшение метрологических показателей результатов анализа по сравнению с традиционными методиками полуколичественного АЭА с визуальной интерпретацией спектров.

*Литература*

- СТП ПГО-007-83. КС УКАР. Методика массового полуколичественного сокращенного спектрального анализа. / Отв. исп. И.Е Васильева. Иркутск: ПГО "Сосновгеология", 1983.
- ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитической работы. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов.
- ОСТ 41-08-265-04. Управление качеством аналитической работы. Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа.
- ОСТ 41-08-214-04. Управление качеством аналитической работы. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа.

## ВОЗМОЖНОСТИ ИПП АРДЭС В АНАЛИЗЕ ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ

**Шабанова Е.В., Павлов С.М.**

*Научный руководитель: к.т.н. Васильева И.Е.*

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Атомно-эмиссионный анализ с визуальной интерпретацией при изучении природных объектов позволяет одновременно определять макро- и микроэлементы в широком диапазоне содержаний (от предела обнаружения до десятков процентов), а также обеспечивает устойчивость результатов к спектральным и неспектральным влияниям за счет использования избыточной информации. Эти основные преимущества в существующих программных продуктах для обработки дуговых атомно-эмиссионных спектров реализуются не более чем на 60-70 %, так как визуальный АЭА является слабо документированной предметной областью, где "личное" знание аналитика-эксперта определяет качество результата анализа. Построение и применение математических моделей управления для обработки спектральных данных способны обеспечить унификацию способов обработки, снижение влияния принимаемых субъективных решений и улучшение качества результатов, особенно при измерении интенсивности с высокой точностью при автоматизированной многоканальной регистрации спектров.

С 1999 по 2006 годы Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН приобрел спектральные приборы с регистраторами спектров МАЭС (ООО "ВМК-Оптоэлектроника", г. Новосибирск, Россия), обеспечивающие автоматическую многоканальную запись дуговых спектров. Программное обеспечение АТОМ, поставляемое с МАЭС, предусматривает компьютерное управление записью спектров в различных режимах и обработку спектров по схеме методик количественного анализа. ИПП АРДЭС разработан для выполнения многоэлементного дугового атомно-эмиссионного анализа геологических образцов как аналог способа визуальной интерпретации спектров.

При визуальной интерпретации последовательно решаются классификационные и вычислительные задачи (Васильева, 2002). Необходимость решения этих задач связана с тем, что для получения спектров используется измельченное вещество без какой-либо предварительной обработки, и поэтому в спектре ярко проявляются спектральные и неспектральные помехи.

Для решения этих задач в ИПП АРДЭС используются многомерные информационно-вычислительные модели. Требование к данным, используемым в моделях, – это логическая принадлежность изучаемому явлению или процессу. Справочная информация и экспериментальные данные из спектров градуировочных и исследуемых образцов составлены в таблицы из зависимых и независимых признаков. Информационные модели настраиваются на обучающих и испытываются на тестовых выборках СО. Для сравнения вариантов решения каждой задачи используются разные модификации кластерного ранжирования, позволяющие выявить степень близости эмпирических и теоретических знаний. Для каждой классификационной задачи подбирается свой оптимизационный критерий из общих аналитических представлений о качестве результатов. Опыт показывает, что значительное улучшение предсказательной способности моделей получается с помощью идентификации скрытых структур, связанных с моделью. Алгоритмы, используемые в ИПП АРДЭС, детально описаны в (Шабанова и др., 2005).

В программном продукте предусмотрено два режима работы оператора комплекса:

1. процесс разработки шаблона методики анализа;

2. применение разработанной технологии к рутинному анализу природных и искусственных объектов.

Приступая к разработке шаблона методики прямого дугового атомно-эмиссионного анализа, аналитик сталкивается с классификационными задачами выбора:

- оптимального аналитического параметра (ОАП) для каждой спектральной линии;
- оптимальной градуировочной зависимости (ОГЗ) для каждого аналита;
- класса объектов, которому соответствует геологический образец по составу макрокомпонентов и диапазонам определяемых элементов.

При разработке шаблона методики, для выбора ОАП обрабатывается исходная таблица аналитических данных, загруженная из txt или xml файлов, затем результат кластеризованной ранжировки представляется в виде таблицы расчета, которая может быть распечатана для журнала аналитика. Поиск наиболее устойчивой градуировочной модели выполняется для каждого аналита или группы аналитов. Автоматически составляется набор результатов различных градуировок, выполненных на одних и тех же обучающей и тестирующей выборках, и проводится ранжирование размахов относительной систематической погрешности для этих выборок. Выбранные ОГЗ для каждого аналита заносятся в шаблон. Результаты ранжировки, списки обучающих и тестовых выборок, типы и статистические характеристики градуировок заносятся в отчет для рабочего журнала.

Адекватность состава градуировочных образцов и анализируемых проб не имеет количественных критериев оценки, несмотря на то, что несоответствие их составов определяет величину систематических погрешностей результатов анализа. ИПП АРДЭС содержит два варианта проверки соответствия макросоставов. Первый способ основан на эвристической модели, в которой классификационным признаком является зависимость отношений интенсивности линий кремния от макросоставов. Этот вариант разбраковки по макросоставу представлен в программе в виде таблицы. Другой способ использует анализ главных компонент, этот анализ оказывается полезным и при построении многомерных методов градуирования, т.к. отражает скрытые структуры исследуемых данных. Результаты оценки адекватности состава с помощью анализа главных компонент представляются в виде диаграммы, распечатываемой в журнал аналитика.

В ПО градуирование методики выполнимо одномерными и многомерными градуировочными зависимостями. Одномерные методы широко известны в практике анализа из-за простоты расчета и интерпретации их результатов. Основные их недостатки – это неустойчивость к влияниям макросостава и линейность графиков ограничивается 1,5-2 порядками. Визуальный АЭА оперирует многомерными наблюдениями (избыточной информацией), что улучшает правильность результатов. Определение содержания каждого аналита выполняется при использовании группы его спектральных линий, которые подбираются таким образом, что их пределы обнаружения могут быть одинаковыми или отличаться от 2 до нескольких тысяч раз. Также одновременно используются линии макро- и интерферирующих элементов, от которых зависит интенсивность линий аналита. В ИПП АРДЭС имеется возможность использования избыточной информации с помощью многомерных градуировочных моделей таких как: множественная линейная регрессия, регрессия на главных компонентах, проекция на латентные структуры.

При разработке методики мы руководствуемся общими нормами погрешностями при определении химического состава минерального сырья, которые хранятся в базе данных нормативов. Обработка полученных результатов по разрабатываемому шаблону является производной данной базы, т.к. некоторые

диапазоны могут быть объединены и, следовательно, иметь другую величину погрешности. Эти данные также заносятся в шаблон методики для дальнейшего использования в рутинном анализе.

Выполнение описанной последовательности решения классификационных и вычислительных задач при разработке методики позволяет создать шаблон для обработки спектральных данных. Все операции этого процесса находятся в одном документе – журнале разработки методики, что упрощает аттестационные работы по методике анализа. Контроль качества и точности выполняемых определений ведется в накопительном журнале. Любой вариант журнала быстро настраиваем и представим в печатном виде.

Применение шаблонов методики повышает производительность анализа и улучшает качество его результатов при сохранении преимуществ визуальной интерпретации атомных дуговых спектров, т.к. ИПП АРДЭС позволяет учесть влияние основы и спектральных факторов. Разработанное программное обеспечение применимо для выполнения АЭА как по способу полного испарения вещества из канала графитового электрода, так и по способу вдувания-просыпки.

Впервые для АЭА использован анализ главных компонент, который позволяет выявить влияние каждого макроэлемента на интенсивность линий аналита в спектрах исследуемых образцов и отобразить в таблицу обрабатываемых данных наиболее информативные аналитические элементы.

#### *Литература*

- Васильева И.Е.* Дуговой атомно-эмиссионный анализ твердых образцов как задача искусственного интеллекта // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 5. С. 512-526.
- Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Непомнящих А.И.* Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе // ЗЛ. 2005. Т. 71 № 1. С. 11-18.
- Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Васильев И.Л., Непомнящих А.И.* Модели градуировки и оценка их применимости в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе твердых образцов // ЗЛ. 2005. Т. 71 № 2. С. 9-15.

## ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА МЕТОДОМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА

Яраева М. Я. \*

*Научный руководитель: к.х.н. Белозерова О. Ю.*

*\*Иркутский государственный университет,  
Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Наряду с другими природными средами, почва является одним из показательных индикаторов загрязнения окружающей среды. Поэтому проведение экологических исследований почвенного покрова является на сегодняшний день актуальной задачей. При изучении почв очень важно иметь полную информацию, как о химическом составе, так и о фазовом распределении вещества, формах выделения фаз, поверхности, размерах. Для решения подобных задач применим метод рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА).

В данной работе представлены результаты исследования минеральной составляющей почв Байкальского региона методом РСМА. Образцы порошков почв были отобраны сотрудником Института геохимии СО РАН Саниной Н. Б. в чистых фоновых районах (Байкальский заповедник, реки Мишиха, Переёмная) и в районах с высокой техногенной нагрузкой (Байкальск, Байкальский бумажно-целлюлозный комбинат; Ангарск, электролизный химический комбинат, тепловая электроцентраль; Братск, тепловая электроцентраль).

Исследования выполнены на рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe-733 (Jeol Ltd, Япония). В режиме растрового электронного микроскопа во вторичных и обратно рассеянных электронах изучен фазовый состав минеральной составляющей почв Байкальского региона фоновых районов и районов с высокой техногенной нагрузкой. Исследованы поверхность, формы выделения фаз, оценены размеры и однородность их распределения. Результаты фазового анализа показали, что минеральная составляющая почв представляет собой смесь минеральных фаз в виде индивидуальных частиц или их слипшихся агрегатов, различных форм и размеров. Размеры выделяемых фаз изменяются от 3 до 200 микрон. Изменение фазового состава по районам с разной степенью техногенной нагрузки отличается соотношением частиц природного и техногенного происхождения. В фоновых районах наблюдаются частицы природного происхождения правильной ограниченной формы в виде прямоугольников, квадратов, треугольников, параллелепипедов, трапеций. В основном они представлены полевыми шпатами, кварцем, плагиоклазами, амфиболами, гранатами. В районах с высокой техногенной нагрузкой, наряду с природными частицами, выделяются частицы техногенного происхождения, обусловленные производственными процессами. Это частицы сферической, округлой, полугогранной неправильной формы, выраженные сажистой фазой с соединениями углерода, карбонатами, оксидами металлов, мелкими металлическими гранулами и сферулами.

Химический состав минеральной составляющей почв по районам изучен с помощью энергодисперсионной приставки Avalon 8000-Sahara (Princeton Gamma-Tech) по программе Spirit. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 2 нА, экспозиция съемки 60 с. Изменение химического состава почв показало, что уровень их загрязнения увеличивается от фоновых районов к промышленным районам с высокой техногенной нагрузкой и зависит от специфики действующих промышленных предприятий.

Таким образом, комплексное исследование на микронном уровне изменений фазового и химического состава почв позволит выявить источники загрязнения, их влияние на окружающую среду региона и оценить уровень загрязнения в чистых фоновых районах и районах высокой техногенной нагрузки.

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ, МЕТАМОРФИЧЕСКИХ И ОСАДОЧНЫХ ПОРОД</b>	
<i>Андрющенко С.В.</i> Петрографическая характеристика вулканитов Хамбинского хребта.....	4
<i>Беляев В. А.</i> Основные породы в ортогнейсах Байдарикского блока (Центральная Монголия) – остатки архейской протокоры.....	7
<i>Вовсеенко А.С.</i> Условия образования минералов в миаролах жилы Соседка Малханского месторождения турмалина (Центральное Забайкалье).....	11
<i>Волкова М. Г.</i> Поведение редкоземельных элементов в перидотит-габбровой серии Малоосиновского массива.....	14
<i>Дутов Е.Н.</i> Петрографическая характеристика девонского вулcano- плутонического комплекса центральной части хребта Кропоткина (Восточный Саян).....	16
<i>Ерохин Ю.В., Шагалов Е.С.</i> Геохимические особенности родингитов Баженовского офеолитового комплекса.....	20
<i>Лавыгина Н.Е., Баркар А.В.</i> Геохимические особенности Приморских сапфириносных базальтов.....	23
<i>Ласточкин Н.И., Ситникова В.С.</i> Силы базальтов в осадочно-метаморфических Верхневитимского и Баргузинского террейнов рифея.....	26
<i>Левицкий И.В.</i> Вещественные особенности карбонатных пород Присаянского фундамента Сибирской платформы.....	29
<i>Левин А. В.</i> К вопросу о природе эльванов и онгонитов.....	32
<i>Лобанов С.С., Хромых С.В.</i> Базитовый магматизм Аргимбайского интрузивного пояса: состав и геодинамическая позиция.....	33
<i>Носков Д.А.</i> Особенности распределения редкоземельных элементов в гранитоидах Ангаро-Витимского батолита.....	37
<i>Оглоблин Р.В.</i> Хангайский гранитоидный батолит (Монголия): геохимические особенности пород и глубинное строение.....	41
<i>Пономарев В.С., Ерохин Ю.В., Федоров Ю.Н., Иванов К.С.</i> Геохимия и генезис гранитоидов восточно-окуневской площади Шаимского района (Западная Сибирь).....	45
<i>Сасим С.А.</i> Петрохимические и геохимические особенности пород Акатуевского массива (Восточное Забайкалье).....	48
<i>Селятицкий А.Ю.</i> Метаморфическая зональность и вполне подвижное поведение K <sub>2</sub> O при высокоградиентном метаморфизме в западном Сангилене.....	51
<i>Серебренникова Н. В.</i> Распределение халькофильных элементов в осадках озера Доронинского.....	54
<i>Сотникова И.А.</i> Особенности состава редких разновидностей слюд из карбонатитов Акитского массива.....	57
<i>Татарников С.А.</i> Изотопный состав Pb вкрапленников КППШ разновозрастных гранитов Забайкалья.....	60
<i>Тимина Т.Ю., Мальковец В.Г.</i> Минералого-геохимические особенности состава мегакристов из базанитовых трубок взрыва Северо-Мунсинской впадины	

(Хакасия, Россия).....	62
<i>Цыганская Е.Ю.</i> Ртуть и сопутствующие химические элементы в осадках Торейских озер.....	65
<i>Ясныгина Т.А., Чувашова И.С.</i> Мантийные источники вулканизма центральной Монголии и северо-восточного Китая по данным прямого и обратного моделирования частичного плавления.....	68

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

<i>Будяк А.Е., Фёдоров А.М.</i> Новые данные по геохимии пород и руд золоторудного месторождения «Погромное» (Восточное Забайкалье).....	71
<i>Гусева Н.В.</i> Опыт гидрогеохимических исследований в районе месторождения Новогоднее Монто.....	75
<i>Ерохин Ю.В., Шагалов Е.С., Киселева Д.В.</i> Основной и микроэлементный состав карбонатов кварцевых жил Березовского рудного поля.....	78

### **ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

<i>Алиева В.И.</i> Техногенные потоки рассеяния в воде Братского водохранилища.....	81
<i>Богущи А.А., Лазарева Е.В.</i> Геохимические особенности вертикального строения отходов Салаирского горно-обогатительного комбината.....	84
<i>Брагин И.В., Челноков Г.А.</i> Геохимия термальных вод Дальнего Востока .....	87
<i>Бутаков Е.В.</i> Оценка вторичного загрязнения воды Братского водохранилища при взмучивании донных отложений (данные модельного эксперимента).....	91
<i>Горлушко А.С.</i> Геохимические типы подземных вод межгорного бассейна Юньчэн, северо-западный Китай.....	94
<i>Гудкова О.В.</i> Биогеохимические особенности миграции цинка в районе Шерловогорского горнопромышленного района.....	97
<i>Кижватова Е.В., Рязанцева О.С.</i> Ртутное загрязнение и оценка риска употребления в пищу рыб Братского .....	100
<i>Копылова Ю.Г., Лепокурова О.Е., Токаренко О.Г.</i> Геохимия Борисовских минеральных вод.....	103
<i>Корбатова Л.С., Бутаков Е.В.</i> Ртуть в почвах приустьевоего участка междуречья р. Белой и Братского водохранилища.....	106
<i>Лихошвай Ал.В., Ханаева Т.А., Земская Т.И.</i> Изучение влияния микроорганизмов на адсорбцию неорганического фосфора на осадках озера Байкал.....	109
<i>Лоханова Ю.Ю.</i> Основные формы миграции микрокомпонентов в подземных водах бассейна р. Катунь в ее среднем течении.....	111
<i>Мамонтова Е.А.</i> Стойкие органические загрязнители (СОЗ) в грудном молоке жительниц Иркутской области.....	114
<i>Павлюкова В.А.</i> Азот как экогеохимический фактор зоны криогенеза.....	117
<i>Полушина Е.В.</i> Геохимические особенности соленакопления в почвах Барабинской низменности .....	119
<i>Солодухина М.А., Авдеев Д.В.</i> Мышьак в почвах и растениях Шерловогорского рудного узла (Читинская область).....	122
<i>Стамбовская Я.В.</i> Антропогенные криогидрогеохимические изменения окружающей среды на осваиваемых площадях г. Якутска .....	125

<i>Усанова Ю.С.</i> Биогеохимические особенности распределения ртути в почвах и растениях парка «Нумто».....	128
<i>Чугурова А.А.</i> Микроэлементный состав торфяных отложений Байкальского региона (на примере Верхового торфинника).....	132
<i>Шангареева О.В.</i> Миграция химических элементов в многолетне мерзлых породах.....	135

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ

<i>Иванова И.К., Шиц Е.Ю., Рыкунов А.А.</i> Состав асфальтосмолопарафиновых нефтей Иреляхского ГНМ и возможные способы их устранения.....	138
<i>Жученко Н. А., Чебыкин Е. П., Гольдберг Е. Л., Степанова О. Г.</i> Высокоразрешающая летопись изотопного состава урана в воде Палео-Байкала за последние 100 тыс. лет.....	140
<i>Лазебных В. Ю., Синица Л. Н., Мысовский А. С.</i> Теоретическое исследование эффекта спин-селективной адсорбции молекул воды на поверхности MgO.....	143
<i>Липко С.В.</i> Окислительные процессы на поверхности трудно окисляемых веществ (на примере золота).....	146
<i>Мясникова А.С., Мысовский А.С.</i> Экспериментальное и теоретическое исследование кросс-люминесценции кристаллов BaF <sub>2</sub> с примесями Y <sup>3+</sup> и Yb <sup>3+</sup> .....	149
<i>Паклин А.С., Мысовский А.С.</i> Электронная структура F- центра в кристаллах фторида стронция.....	152
<i>Семенов М. Е., Калачева Л.П., Шиц Е. Ю.</i> Исследование структуры, состава и кинетики разложения гидратов природных газов некоторых месторождений республики Саха (Якутия).....	155
<i>Сонин В. М., Жимулев Е. И.</i> Устойчивость алмаза в галогенных системах при высоких P-T условиях.....	158
<i>Федорова А.Ф., Шиц Е.Ю., Портнягин А.С.</i> Возможность применения раствора полиакриламида в качестве агента ППД на нефтяных месторождениях юго-западной Якутии.....	160
<i>Федорова А.Ф., Шиц Е.Ю., Портнягин А.С.</i> Анализ состава воды Иреляхского ГНМ и оценка ее совместимости с соевым раствором для поддержания пластового давления.....	163
<i>Усов В. Л., Тарасова С.М., Пресняков Р.В.</i> Электрофизические свойства мульткристаллического кремния для солнечной энергетики.....	166

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГЕОХИМИИ

<i>Воронова И.Ю., Банщикова С. А.</i> Определение элементов платиновой группы, золота и серебра в геологических образцах атомно-абсорбционным методом с применением экстракционного концентрирования тристрилфосфином.....	169
<i>Жученко Н. А., Чебыкин Е. П., Степанова О. Г., Чебыкин А. П., Гольдберг Е. Л.</i> Оптимизация метода микроволнового разложения силикатных осадков оз. Байкал при фиксации растворов вскрытия борной кислоты и ЭДТА.....	172
<i>Павлов С.М., Шабанова Е.В.</i> ИПП АDRЭС – инструмент для обработки атомно-эмиссионных спектров геологических образцов.....	175



<i>Романова А.С., Шабанова Е.В.</i> Методические рекомендации по выбору аналитического метода для определения содержаний серебра, меди и хрома в геологических образцах способом вдувания -просыпки.....	178
<i>Рязанцева О.С., Гончарова Н.Н.</i> Атомно-абсорбционное определение ртути в гуминовых веществах с ультразвуковой интенсификацией пробоподготовки.....	182
<i>Чебыкин Е.П., Гольдберг Е.Л., Куликова Н.С., Жученко Н.А., Степанова О.Г., Малопевная Ю.А.</i> Метод определения изотопного состава аутигенного урана в донных отложениях оз. Байкал.....	185
<i>Чирко О.С.</i> Определение элементов платиновой группы (ЭПГ) в углеродосодержащих геологических образцах атомно-абсорбционным методом.....	188
<i>Шабанова Е.В., Павлов С.М., Романова А.М.</i> Количественный дуговой атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки с помощью ИПП АРДЭС.....	189
<i>Шабанова Е.В., Павлов С.М.</i> Возможности ИПП АРДЭС в анализе твердых образцов.....	192
<i>Яраева М. Я.</i> Изучение фазового и химического состава почв Байкальского региона методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа.....	195

## Научное издание

### СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

#### Материалы конференции молодых ученых

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

Подписано в печать 26.03.2007 г. Формат 60х90/8  
Гарнитура Times New Roman. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Уч.-изд. л. 21,5. Усл. печ. л. 22,9. Тираж 120 экз.  
Заказ 375

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