-

_

Том 67, номер 1, 2022

Изотопно-геохимические особенности циркона из постколлизионных гранитов: на примере рибекитовых гранитов Верхнее Эспе, Восточный Казахстан Е. В. Левашова, С. Г. Скублов, Т. А. Ойцева, Б. А. Дьячков, СХ. Ли, ЧЛ. Ли, Н. В. Шатова, В. В. Шатов	3
Литохимия глинистых пород верхнего венда—нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы: общие особенности формирования В. Н. Подковыров, А. В. Маслов, Л. Н. Котова	19
Информативность фенантреновых показателей зрелости органического вещества в позднем мезокатагенезе и апокатагенезе (на примере сверхглубокой скважины Средневилюйская-27, Восточная Сибирь) <i>К. В. Долженко, А. Н. Фомин</i>	37
Распределение и генезис углеводородов в воде и осадках акватории Керченского пролива И. А. Немировская, А. П. Хаустов, М. М. Редина	47
Роль органических веществ гумусовой природы в формировании равновесных форм элементов в водах озер Кольского полуострова: экспериментальные исследования и расчетные результаты <i>М. И. Лину, Л. Ю. Баранов</i>	57
Причины образования кислых дренажных вод в отвалах сульфидсодержащих пород <i>В. А. Алексеев</i>	69
Радиологические исследования в крупнейших горнодобывающих центрах Армении Г. А. Демирчян, Н. Э. Мовсисян, К. И. Пюскюлян, О. А. Беляева	84

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИРКОНА ИЗ ПОСТКОЛЛИЗИОННЫХ ГРАНИТОВ: НА ПРИМЕРЕ РИБЕКИТОВЫХ ГРАНИТОВ ВЕРХНЕЕ ЭСПЕ, ВОСТОЧНЫЙ КАЗАХСТАН

© 2022 г. Е. В. Левашова^{*a*, *}, С. Г. Скублов^{*a*, *b*, **, Т. А. Ойцева^{*c*}, Б. А. Дьячков^{*c*}, С.-Х. Ли^{*d*}, Ч.-Л. Ли^{*d*}, Н. В. Шатова^{*e*}, В. В. Шатов^{*e*}}

^аИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский горный университет, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

^сВосточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,

ул. Протозанова А.К., 69, Усть-Каменогорск, 070004 Республика Казахстан

^dИнститут геологии и геофизики Китайской академии наук, Лаборатория эволюции литосферы, Бейтученг Вест Роуд, 19, Пекин, 100029 Китай

^е Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: levashova.katervna@vandex.ru

***e-mail: skublov@yandex.ru* Поступила в редакцию 12.10.2020 г. После доработки 26.01.2021 г. Принята к публикации 10.02.2021 г.

Настоящая работа посвящена изотопно-геохимическому исследованию циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе, связанного с редкоземельно-редкометалльным одноименным месторождением, и уточнению его U–Pb возраста. Циркон из массива Верхнее Эспе отличается высоким содержанием неформульных элементов (REE – до 43000 ppm, Y – до 22000 ppm и др.) и демонстрирует четко выраженное гетерогенное строение. Центральные и краевые области циркона характеризуются "магматическим" типом распределения REE. Для промежуточных зон циркона установлено выполаживание спектров распределения REE и аномальное обогащение рядом неформульных элементов – REE, Y, Nb, Ca. Данная особенность состава циркона может быть результатом воздействия на него флюидонасыщенных гранитных расплавов, обогащенных несовместимыми редкими элементами. Значение δ^{18} О для циркона находится в интервале 5.83–7.16‰, что в целом соответствует циркону, образованному из гранитоидных расплавов. Возраст циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе составляет 283 ± 3 млн лет, что свидетельствует об отсутствии существенного разрыва во времени с происходившими метасоматическими процессами и образованием рудных залежей.

Ключевые слова: циркон, U–Pb возраст, геохимия редкоземельных элементов, изотопный состав кислорода, редкоземельно-редкометалльное месторождение, Верхнее Эспе **DOI:** 10.31857/S0016752522010083

введение

Гранитоидный магматизм в Восточно-Казахстанском регионе получил интенсивное развитие в P_1-T_1 период герцинского цикла в постколлизионной геодинамической обстановке, что характерно для Центральноазиатского орогенного пояса (Дьячков, 2015). В ходе эволюции гранитоидного магматизма происходила закономерная смена вещественного состава интрузивных комплексов и связанного с ними оруденения: калгутинский и кунушский гранодиорит-плагиогранитовый 300–310 млн лет (Au-Ag); калбинский гранитовый 292–297 и 281–288 млн лет (Ta, Nb, Li, Be, Cs); монастырский лейкогранитовый 281– 288 млн лет (Ta, Sn, REE); керегетас-эспинский щелочногранитовый с возрастом около 250 млн лет (Nb, Zr, REE) (Хромых и др., 2016; Дьячков, 2015). Гранитоидный массив Верхнее Эспе является важным объектом Восточного Казахстана, поскольку почти все тело массива занимает перспективное на разработку комплексное редкоземельно-редкометалльное (REE, Zr, Nb, Ta) месторождение.

Массив Верхнее Эспе детально изучен рядом исследователей: описание геологической позиции массива, петрографическое и геохимическое

исследование пород подробно изложено в многочисленных публикациях А.В. Степанова, Г.К. Бекеной, В.А. Белова и др. (например, Belov, Ermolov, 1996; Степанов и др., 2008, 2011; Степанов, Бекенова, 2009; Редкие ..., 2011). Состав породообразующих, акцессорных минералов и геохимические характеристики апогранитов и рудных залежей месторождения Верхнего Эспе описаны в работах (Байсалова, 2018; Фролова, 2018). Однако столь важный и информативный акцессорный минерал как циркон остается недостаточно изученным.

Циркон обладает уникальной особенностью сохранять изотопно-геохимические отпечатки важнейших событий, относящихся ко времени образования пород и их вещественных источников. Он является ключевым минералом для определения возраста массива, решения сложного вопроса о генезисе рудовмещающих пород. Циркон из данного массива также является рудным минералом, поскольку обладает аномально высоким содержанием редких и редкоземельных элементов, что определяет устойчивый интерес к нему. Циркон с подобными характеристиками встречается сравнительно редко. Как правило, он имеет гидротермально-метасоматическое происхождение и образован при активном участии флюидов. Магматический циркон с аномальным уровнем содержания редких элементов – явление крайне редкое. Одним из примеров является циркон из Ястребецкого и Азовского массивов сиенитов на Украинском щите (УЩ) (Левашова и др., 2016). Установление причин возникновения аномального содержания неформульных элементов в составе циркона из гранитов массива Верхнее Эспе, определение условий кристаллизации циркона и явилось основной целью настоящего исследования. Кроме того, данная работа направлена на восполнение недостающей изотопно-геохимической информации по исследуемому объекту. Для этого было проведено изучение распределения редких и редкоземельных элементов в цирконе, морфологии и строения минерала и сопоставление полученных данных с цирконом из высокодифференцированных пород (щелочно-полевошпатовых сиенитов Украинского щита); определен изотопный состав кислорода в цирконе, что также позволяет оценить условия его кристаллизации. В результате исследования был определен возраст циркона, что впоследствии может быть использовано при геодинамических реконструкциях для редкометалльных комплексов региона.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА

Массив Верхнее Эспе и одноименное комплексное редкоземельно-редкометалльное (REE, Zr, Nb, Ta) месторождение расположено вблизи экзоконтакта крупного Акжайляутасского гра-

нитного массива в краевой юго-западной части Жарма-Саурского рудного пояса восточной части Казахстана. Массив представлен двумя небольшими куполообразными телами (Большой и Малый) щелочных гранитов керегетас-эспинского комплекса (вторая интрузивная фаза комплекса) (рис. 1). Массив Верхнее Эспе преимущественно состоит из разнозернистых от мелко- до крупнозернистых и пегматоидных щелочных гранитов (биотит-рибекитовые, рибекитовые, биотитовые, эгирин-рибекитовые), встречаются также породы порфировой структуры (Степанов, Бекенова, 2009). Вмещающими породами являются песчаники, алевролиты, туфопесчаники, сланцы. Среди пород массива выделяются как неизмененные граниты, так и метасоматически измененные (апограниты). Наибольшие метасоматические изменения присущи апикальной части массива, что привело к изменению состава и текстуры первичных гранитных пород и образованию альбитрибекитовых гранитов с повышенным содержанием редких элементов (Zr, Nb, Th, Y, REE, а также Sn, Pb, Zn, Ti и др.) (Степанов и др., 2008; Степанов, Бекенова, 2009). На контакте с метасоматически измененными щелочными гранитами вмещающие породы были преобразованы в фениты (Степанов, Бекенова, 2009).

Рудные залежи представлены пластообразными телами в приконтактовых зонах массива (в основном кварц-альбитовые, рибекит-альбитовые и астрофиллит-эгириновые разности) и жилообразными метасоматическими телами, главным образом, в купольных областях массива. Наблюдается постепенное увеличение содержания редких элементов от внутренней области массива к его апикальной области (Фролова и др., 2015). Рудная минерализация представлена мелкой вкрапленностью пирохлора, бастнезита, циркона, торита, эльпидита, гагаринита (основного концентратора REE, впервые открытого в рудах месторождения Верхнее Эспе) и других редких минералов (Belov, Ermolov, 1996; Степанов, Бекенова, 2009).

В работе были изучены кристаллы циркона из мелкозернистых рибекитовых гранитов месторождения Верхнее Эспе, отобранных в эндоконтактовой зоне Малого Купола (рис. 1). Мелкозернистые рибекитовые граниты, образующие незначительные интрузии во внутренних частях Большого и Малого Купола, практически не были подвержены метасоматическим преобразованиям, они имеют резкие магматические контакты с гранитами внутренней части массива. По петрохимическим данным рибекитовые граниты относятся к щелочному ряду калиево-натриевой серии, высокоглиноземистые и умеренной основности, в их составе преобладают кварц (35-40%), микроклин (25-30%), альбит (10-20%), рибекит (10-15%), эгирин (до 5%). Из числа акцессорных минералов встречается: циркон, пирохлор, флю-



Рис. 1. Схема геологического строения массива Верхнее Эспе (по В.А. Белову и Л.И. Семивраговой). *1* – четвертичные отложения; *2* – песчаники, алевролиты; *3* – пегматоидные граниты; *4* – щелочные мелкозернистые; *5* – среднезернистые рибекитовые, рибекит-биотитовые граниты; *6* – порфировидные биотитовые граниты; *7* – граносиениты и гранодиориты; *8*–*10* – жильные породы (*8* – аплитовидные граниты, *9* – щелочные граниты, *10* – пегматиты); *11* – рудоносные рибекит-альбитовые метасоматиты; *12* – разрывы первого порядка; *13* – разрывы второго порядка; звездочка на схеме строения массива – место отбора образцов.

орит. Текстура гранита — пятнистая, за счет фемических минералов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЦИРКОНА

Особенности внутреннего строения и состава циркона по главным элементам, контроль наличия включений минеральных фаз и их состав изучен в режиме обратно-отраженных электронов (BSE) на растровом электронном микроскопе

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

JEOL JSM-6510LA с ЭД-спектрометром JED-2200 (ИГГД РАН).

Локальное U–Pb датирование циркона выполнено на ионном микрозонде SHRIMP-II (ЦИИ ВСЕГЕИ). Измерения U–Pb проводились по методике описанной (Williams, 1998). Интенсивность первичного пучка O_2 составляла 4 нА, диаметр кратера составлял около 20 мкм. Полученные данные обрабатывались с помощью программы SQUID (Ludwig, 2001). Соотношение

U/Pb нормировано на значение стандарта циркона TEMORA и 91500. Ошибки единичных анализов (отношения U/Pb и возраст) находятся на уровне 1σ , а погрешности вычисленных согласованных возрастов и пересечений с конкордией – на уровне 2σ . Конкордия построена с помощью программы ISOPLOT/EX (Ludwig, 2003). Непосредственно перед геохронологическим исследованием в ЦИИ ВСЕГЕИ была проведена съемка циркона в режиме катодолюминесценции (CL) на сканирующем электронном микроскопе Cam-Scan MX2500S с CL-детектором CLI/QUA 2.

Содержание REE и редких элементов в цирконе определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (ЯФФТИАН) по методике описанной (Hinton, Upton, 1991; Федотова и др., 2008). Точность определения составляет 10—15% для элементов с концентрацией >1 ppm и 10—20% для элементов с концентрацией 0.1—1 ppm, предел обнаружения составляет 5— 10 ppb. Размер кратера составляет примерно 20 мкм. При построении спектров распределения REE состав циркона нормирован к составу хондрита CI (McDonough, Sun, 1995). Температура кристаллизации циркона рассчитана с помощью термометра "Ti-в-цирконе" (Watson et al., 2006).

Изотопный состав кислорода исследован на ионном микрозонде Сатеса-1280 (ИГГ КАН) в максимально однородных доменах циркона по методике, приведенной в (Gao et al., 2014). Первичный пучок Cs⁺ определял размер анализируемой области в форме квадрата со стороной около 15-20 мкм. Каждый анализ состоял из 16 циклов измерения отношения ¹⁸О/¹⁶О. Измеренные ¹⁸О/¹⁶О были нормализованы на стандарт VSMOW $(^{18}O/^{16}O = 0.0020052)$. Фактор приборного фракционирования масс (IMF) определялся с помощью измерения стандарта циркона TEMORA-2 $(\delta^{18}O = 8.20\%, SD = 0.18)$ (8 анализов) и контролировался независимым измерением стандарта 91500 (δ¹⁸O = 10.04‰, SD = 0.29) (4 анализа), имплантированными в тот же препарат.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выделенный циркон представлен эвгедральными зернами, достигающими в поперечнике 100–250 мкм (рис. 2). По данным SEM-EDS в центральной области циркона установлены достаточно крупные (до 50–100 мкм) микровключения альбита и калиевого полевого шпата. На BSE-изображении прослеживается гетерогенность внутреннего строения циркона, которая нашла свое отражение и в редкоэлементном составе минерала. В пределах кристалла можно выделить: светлую центральную и краевую область с относительно умеренным содержанием примесей и темную промежуточную (между центральной и краевой) зону с высоким содержанием редких и редкоземельных элементов. По данным SEM-EDS темные в BSE промежуточные зоны циркона отличаются повышенным содержанием FeO (до 2-4 мас. %), CaO и Al₂O₃ (до 0.5–1.5 мас. %). Краевая область циркона, пронизанная поперечными трещинами, сравнительно лишена примесей.

Для центральных областей циркона содержание суммарного количества REE находится на достаточно высоком уровне 12000-17000 ррт, по сравнению с ранее установленными типичным значениями магматического циркона (Harley, Kelly, 2007). Подавляющее количество REE составляют тяжелые REE (12000-16000 ppm). Содержание У также повышенное и отвечает 10000-17000 ppm, P – 800–1600 ppm, Nb – 300–900 ppm (табл. 1). Также в центральных областях циркона отмечается довольно высокое содержание U и Th: содержание Th достигает 1200-2000 ppm, U -6000-8000 ppm, Th/U отношение составляет 0.16-0.33 (табл. 1), что соответствует нижнему пределу типичных для магматического циркона значений (Hoskin, Schaltegger, 2003). Температура образования циркона по термометру "Ті-в-цирконе" составляет около 700-850°С (табл. 1). Спектры распределения редкоземельных элементов в светлой в BSE центральной области циркона отвечают дифференцированным графикам распределения от легких (LREE) к тяжелым REE (HREE) $(Lu_N/La_N = 400-46000)$ с переменным содержанием LREE (рис. 3а). На спектрах отмечается четко выраженная отрицательная Еи-аномалия, имеющая практически постоянную величину (Eu/Eu* = 0.03-0.05) и положительная Се-аномалия, величина которой существенно варьирует (Се/Се* = 2-88). Поскольку величина Се-аномалии в цирконе в первую очередь контролируется фугитивностью кислорода в исходной магме. т.е. является унаследованной от расплава (Hoskin, Shaltegger, 2003), то можно предполагать наличие изменений в окислительно-восстановительных условиях исходного расплава.

Отдельно стоит отметить центральную зону кристалла с точкой анализа 2.1, существенно отличающуюся от вышеописанного циркона крайне низким, наименьшим среди всех исследованных зерен, содержанием редких элементов (табл. 1). Так, суммарное содержание REE составляет всего лишь 270 ppm, Y - 110 ppm, Th - 7 ppm, U - 36 ppm, Th/U отношение – 0.18. Спектр распределения редкоземельных элементов в данной точке циркона отвечает лифференцированному графику от LREE к HREE, отличаясь пониженным содержанием этих элементов и сильно проявленной отрицательной Еи-аномалией, что придает спектру REE определенные черты тетрадного эффекта (рис. 3а). Температура образования циркона по термометру "Ті-в-цирконе" в данной точке анализа составляет около 500°С (табл. 1), что сопо-



Рис. 2. Изображение в режимах BSE и CL циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе. Показано положение точек анализа редких элементов и определения U–Pb возраста. Кратеры ионного зонда показаны вне масштаба. Номера точек соответствуют табл. 1, 2.

ставимо с параметрами кристаллизации, определенными для редкометалльных гранитов Восточного Казахстана (Соколова, 2014).

Существенно отличается редкоэлементный состав циркона в темных в BSE промежуточных зонах кристаллов, расположенных между центральной и краевой областью. Для промежуточной зоны циркона присуще высокое содержание суммарного количества REE (14000–43600 ppm) преимущественно за счет значительного вклада LREE (2000–11000 ppm) (табл. 1). Содержание других неформульных элементов также находится на высоком уровне. Диапазон содержания Y составляет от 10000 до 22500 ppm, Nb – от 1500 до 9500 ppm, Ca – от 900 до 8000 ppm, Ti – от 130 до 700 ppm. Стоит отметить, что авторами при анализе на ионном микрозонде не были обнаружены

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

микровключения редкоземельных фосфатов (монацита, ксенотима) и других акцессорных минералов. Наличие нановключений редкоземельных фосфатов в цирконе, как предполагает ряд авторов (Bindeman et al., 2014), не обнаруживаемых на электронном микроскопе, по нашему мнению, можно не учитывать по причине отсутствия значительного увеличения содержания Р при аномальном росте содержания REE, Y и др. Несмотря на то, что содержание Р в целом коррелирует с содержанием У и Са, при максимальном содержании Y и Ca (22000 и 8000 ppm, соответственно) в цирконе установлено лишь 800 ррт Р. Такое соотношение рассматриваемых элементов заведомо исключает как "ксенотимовую" схему изоморфизма, так и захват в поле анализа микровключений фосфатов. Промежуточным зонам циркона характерен пологий спектр распределения REE с вы-

ЛЕВАШОВА и др.

	1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	3.2	4.1	4.2
Компонент	темная промежуточная зона	светлый край	светлый центр	светлый край	светлый центр	светлый край	светлый центр	светлый край
La	171	0.07	0.02	0.08	5.26	0.85	0.13	0.36
Ce	7453	9.90	0.72	7.55	112	17.5	89.8	28.5
Pr	616	0.19	0.24	0.17	2.15	1.56	0.47	1.58
Nd	2962	1.11	0.68	0.76	15.4	8.13	7.53	7.38
Sm	2671	3.54	0.39	2.76	60.9	10.3	43.2	14.7
Eu	52.4	0.14	b.d.l.	0.08	1.86	0.24	1.28	0.28
Gd	3187	22.2	2.69	26.0	353	39.1	286	46.3
Dy	7740	271	19.1	324	2590	408	2263	480
Er	8189	681	65.7	832	4566	980	4068	1188
Yb	9456	1177	157	1449	6002	1672	5404	1982
Lu	1129	151	22.2	180	704	212	627	238
Li	1.24	2.20	0.16	1.78	6.45	2.03	4.39	2.30
Р	793	86.0	b.d.l.	131	1008	135	827	156
Ca	7957	4.20	4.96	1.78	20.0	234	1.81	40.7
Ti	351	1.11	0.24	0.69	18.2	17.1	6.64	4.51
Sr	604	1.01	0.23	0.99	9.06	7.26	3.33	2.31
Y	22553	1798	113	2047	14832	2470	12489	2771
Nb	9426	83.8	20.8	85.1	436	133	340	148
Ba	159	1.62	1.15	0.40	2.79	2.22	1.92	2.42
Hf	8211	8796	11 488	9529	6478	9340	6527	8396
Th	1956	70.0	6.58	66.0	1932	85.3	1206	112
U	8111	679	35.8	552	5793	668	4662	843
Th/U	0.24	0.10	0.18	0.12	0.33	0.13	0.26	0.13
Eu/Eu*	0.05	0.05	0.00	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03
Ce/Ce*	5.55	20.7	2.64	15.9	8.07	3.68	87.9	9.20
ΣREE	43627	2317	269	2823	14414	3349	12791	3987
ΣLREE	11202	11.3	1.65	8.55	135	28.1	97.9	37.9
ΣHREE	29702	2302	267	2811	14216	3310	12648	3934
Lu _N /La _N	63.5	20168	11856	22359	1288	2393	46371	6425
Lu_N/Gd_N	2.87	55.0	66.6	56.1	16.1	43.8	17.7	41.5
Sm _N /La _N	25.0	78.8	35.0	57.0	18.5	19.4	530	66.1
T(Ti), °C	1198	580	495	552	799	793	708	677
δ^{18} O, ‰	6.40	5.98	6.23	6.29	6.33	6.07	5.83	6.39
±, ‰	0.38	0.42	0.45	0.44	0.42	0.46	0.41	0.45

Таблица 1. Состав по редким элементам (ppm) циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе

Таблица 1. Продолжение

	5.1	5.2	6.1	6.2	7.1	7.2	8.1
Компонент	светлый центр	светлый светлый край край		светлый край	светлый центр	темная промежуточная зона	светлый край
La	2.54	10.2	0.39	n.d.	5.04	74.5	0.91
Ce	148	262	29.2	*	336	1309	82.4
Pr	8.34	34.4	1.09	»	17.2	297	3.40
Nd	64.6	193	6.37	»	104	1870	19.0
Sm	102	204	11.3	»	162	2026	33.2
Eu	2.37	4.69	0.08	»	3.14	32.7	0.89
Gd	375	260	46.3	»	479	1866	123
Dy	2931	1056	477	»	3177	4471	1106
Er	4858	1729	1028	»	5281	4734	2259
Yb	6942	2446	1649	»	5716	6342	3429
Lu	765	313	212	»	816	806	434
Li	14.8	2.81	2.61	»	6.15	3.04	3.68
Р	1589	301	262	»	1655	1061	561
Ca	19.5	885	82.0	»	240	897	76.8
Ti	11.1	33.0	9.06	»	28.0	272	11.5
Sr	8.83	23.7	2.98	»	14.1	92.5	3.97
Y	15874	4782	3165	»	17048	15250	7115
Nb	423	611	177	»	688	2529	279
Ba	7.17	8.23	1.75	»	6.72	32.8	2.65
Hf	5782	6957	7016	»	5803	6842	6288
Th	1781	273	121	*	1710	836	381
U	7255	1497	942	»	6942	3085	2240
Th/U	0.25	0.18	0.13	*	0.25	0.27	0.17
Eu/Eu*	0.04	0.06	0.01	*	0.03	0.05	0.04
Ce/Ce*	7.77	3.39	10.9	*	8.74	2.13	11.3
ΣREE	16 199	6512	3460	*	16096	23827	7491
ΣLREE	223	499	37.0	*	463	3551	106
SHREE	15872	5803	3412	»	15468	18218	7352
Lu_N/La_N	2904	295	5297	*	1560	104	4581
Lu_N/Gd_N	16.5	9.74	37.1	»	13.8	3.49	28.4
Sm _N /La _N	64.4	32.0	46.8	»	51.4	43.5	58.2
T(Ti), °C	752	861	734	»	843	1151	755
δ^{18} O, ‰	6.53	6.55	6.54	6.37	6.31	7.16	6.22
±, ‰	0.36	0.37	0.41	0.62	0.38	0.38	0.47

Таблица 1. Продолжение

	8.2	9.1	9.2	Z1.1	Z1.2	Z1.3	Z2.1
Компонент	темная промежуточная зона	светлый край	светлый центр	светлый центр	темная промежуточная зона	светлый край	темный центр
La	n.d.	0.07	n.d.	1.19	31.8	6.62	227
Ce	*	16.3	*	76.4	984	184	4096
Pr	»	0.38	»	1.26	118	22.7	876
Nd	»	1.80	»	12.1	613	147	4978
Sm	»	4.57	»	44.5	639	187	4597
Eu	»	0.17	»	1.36	11.2	2.55	85.0
Gd	»	34.8	»	241	706	248	3331
Dy	»	390	*	1889	2355	982	5522
Er	*	936	»	3783	3413	1452	5203
Yb	»	1564	»	5674	4621	2137	7124
Lu	»	203	»	668	556	269	895
Li	*	1.72	»	77.6	27.8	10.5	5.91
Р	»	332	»	954	675	226	797
Ca	»	11.1	»	165	1042	611	2801
Ti	»	2.42	»	117	135	491	693
Sr	*	1.45	»	19.9	63.4	11.8	336
Y	*	2801	»	10350	9554	4029	17648
Nb	*	128	»	418	1492	859	4377
Ba	*	1.45	»	24.3	27.0	14.3	154
Hf	»	8306	»	6058	6549	6610	6795
Th	»	132	»	1311	769	217	39243
U	»	828	»	8153	4613	1335	4239
Th/U	»	0.16	»	0.16	0.17	0.16	9.26
Eu/Eu*	»	0.04	»	0.04	0.05	0.04	0.07
Ce/Ce*	»	24.1	»	15.1	3.89	3.64	2.22
ΣREE	»	3150	»	12393	14047	5639	36934
ΣLREE	»	18.6	»	90.9	1746	360	10177
ΣHREE	»	3127	»	12256	11651	5089	22074
Lu _N /La _N	»	27706	»	5418	168	392	38.0
Lu_N/Gd_N	»	47.1	»	22.4	6.37	8.79	2.17
Sm _N /La _N	»	104	»	59.9	32.1	45.3	32.4
T(Ti), °C	»	631	»	1019	1039	1262	1335
δ ¹⁸ O, ‰	5.89	5.93	6.33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
±,‰	0.39	0.43	0.39	»	»	»	»

Таблица 1. Окончание

	Z2.1	Z2.2	Z3.1	Z3.2	Z3.3	Z4.1			
Компонент	темный центр	темная краевая зона	светлый центр	светлый край	светлый край	светлый центр			
La	227	156	17.0	1.77	10.0	15.8			
Ce	4096	4051	861	69.5	274	364			
Pr	876	576	55.0	4.82	33.0	58.7			
Nd	4978	3169	278	26.5	163	387			
Sm	4597	3114	362	31.0	172	488			
Eu	85.0	50.9	8.55	0.84	5.60	8.11			
Gd	3331	3001	628	45.4	249	765			
Dy	5522	6598	2998	156	1046	3249			
Er	5203	6137	4515	192	2298	4674			
Yb	7124	6947	5782	300	3315	6144			
Lu	895	861	674	41.1	415	731			
Li	5.91	2.32	8.98	5.52	23.6	98.1			
Р	797	784	829	43.6	358	1235			
Ca	2801	4822	1082	271	358	263			
Ti	693	442	226	414	397	140			
Sr	336	258	60.4	6.36	17.2	36.1			
Y	17648	16856	12665	457	6987	17 152			
Nb	4377	7008	940	182	715	689			
Ba	154	115	33.7	9.03	7.50	14.8			
Hf	6795	7249	6391	10135	7467	5649			
Th	39243	31 4 2 3	1260	86.9	540	2008			
U	4239	5388	5678	113	2243	6666			
Th/U	9.26	5.83	0.22	0.77	0.24	0.30			
Eu/Eu*	0.07	0.05	0.05	0.07	0.08	0.04			
Ce/Ce*	2.22	3.27	6.81	5.75	3.65	2.89			
ΣREE	36934	34663	16 177	869	7979	16885			
ΣLREE	10 177	7953	1211	103	479	826			
SHREE	22074	23544	14596	735	7322	15562			
Lu_N/La_N	38.0	53.0	382	223	399	447			
Lu_N/Gd_N	2.17	2.32	8.68	7.33	13.5	7.73			
Sm _N /La _N	32.4	31.9	34.1	28.0	27.5	49.6			
T(Ti), °C	1335	1241	1120	1228	1221	1045			
δ ¹⁸ O, ‰	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			
±, ‰	»	»	»	*	*	*			
Примечание. b.d.l. – ниже порога обнаружения. Погрешность измерения δ ¹⁸ О с доверительным интервалом 95%. n.d. – из- мерение не проводилось.									



Рис. 3. Спектры распределения редкоземельных элементов в цирконе из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе: а – для центральных и краевых областей циркона; б – для промежуточных зон циркона. Номера точек анализа соответствуют рис. 2.

соким уровнем LREE ($Lu_N/La_N = 38-170$) (рис. 36), со слабо выраженной Се-аномалией (Ce/Ce^{*} = 2-5), при сохраняющейся величине отрицательной Eu-аномалии (Eu/Eu^{*} = 0.05-0.07).

Краевые области циркона имеют светло-серый цвет на BSE-изображении (рис. 2), для данной области характерно наименьшее содержание редких элементов в пределах зерна. Содержание

Точка анализа	Характеристика в BSE	²⁰⁶ Pb _c , %	U, ppm	Th, ppm	$\frac{^{232}Th}{^{238}U}$	²⁰⁶ Pb*, ppm	Возраст ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U, млн лет	D, %	$\frac{\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}}{}$	±,%	$\frac{\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}}{}$	±, %	Rho
1.2	Светлый край	0.26	367	48.9	0.14	14.1	281 ± 4	-3	0.309	2.8	0.045	1.4	0.494
2.1	Темный центр	0.26	20.3	3.93	0.20	0.80	288 ± 8	12	0.373	8.6	0.046	2.8	0.329
2.2	Светлый край	0.19	356	55.8	0.16	13.8	285 ± 4	0	0.325	2.6	0.045	1.4	0.532
3.1	Светлый центр	0.09	3838	1739	0.47	163	311 ± 4	5	0.378	1.7	0.049	1.3	0.745
3.2	Светлый край	0.14	448	73.1	0.17	17.3	283 ± 4	0	0.319	2.3	0.045	1.4	0.586
4.1	Светлый центр	0.12	3302	1233	0.39	134	298 ± 4	-1	0.335	1.4	0.047	1.3	0.884
4.2	Светлый край	0.35	872	176	0.21	33.4	281 ± 4	0	0.319	2.1	0.044	1.3	0.632
5.1	Светлый центр	0.48	6431	1994	0.32	282	319 ± 4	2	0.383	2.9	0.051	1.3	0.442
5.2	Светлый край	13.8	951	190	0.21	47.4	314 ± 4	169	1.290	10.0	0.050	1.4	0.134
6.1	Светлый край	0.11	919	150	0.17	36.0	287 ± 4	0	0.327	1.8	0.046	1.3	0.728
7.1	Светлый центр	0.02	5837	1788	0.32	249	312 ± 4	-2	0.353	1.4	0.050	1.3	0.930
8.1	Светлый край	3.92	1240	150	0.13	51.7	294 ± 4	62	0.598	5.6	0.047	1.3	0.239
9.1	Светлый край	0.14	509	100	0.20	19.6	283 ± 4	-2	0.315	2.1	0.045	1.3	0.633
1.1	Темная проме- жуточная зона	31.4	7018	2126	0.31	1610	_	_	_	_	_	_	_
7.2	Темная проме- жуточная зона	29.3	3074	983	0.33	987	—	—	—	—	_	—	—

Таблица 2. U–Pb возраст циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе

Примечание. Номер аналитической точки соответствует номеру зерна и кратера в пределах этого зерна (после точки). Ошибки для интервала 1 о. Pb_c и Pb^{*} – нерадиогенный и радиогенный свинец, соответственно. 1 о – ошибка калибровки стандарта – 0.49%. Изотопные отношения скорректированы по измеренному ²⁰⁴Pb. D, % – Дискордантность: D = 100*{[Возраст(206 Pb/ 238 U)]/[Возраст(207 Pb/ 206 Pb)] – 1}. Прочерк – полученные данные некорректны из-за аномально высокого содержания нерадиогенного свинца.

У и REE в них составляет 2000–7000 ppm и 2000– 8000 ppm, соответственно, что не менее чем в 2– 3 раза ниже, чем в центральной области того же кристалла (табл. 1). Содержание остальных редких элементов в краевых областях циркона довольно низкое, в среднем ниже на порядок (Th – 130 ppm, U – 900 ppm, P – 240 ppm, Nb – 160 ppm). Несмотря на отличающиеся характер и уровень накопления редких и редкоземельных элементов, спектры распределения REE в краевых областях кристаллов соответствуют спектрам распределения REE в их центральной области (рис. 3а), отвечая характерным чертам циркона магматического генезиса (Hoskin, Schaltegger, 2003).

Изотопный состав кислорода в цирконе был проанализирован в 25 точках, из которых в 15 точках предварительно было проведено определение редких и редкоземельных элементов (табл. 1). Среднее значение δ^{18} О составило 6.30‰ при минимальном значении 5.83‰ и максимальном — 7.16‰, что несколько выше мантийного значения (около 5.3‰) и в целом соответствует значениям для циркона из гранитоидов фанерозойского возраста (Valley et al., 2005). Для светлых в BSE центральных и краевых областей циркона присущи относительно более низкие значения δ^{18} О

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

(5.83–6.55‰), тогда как в промежуточных темных в BSE зонах циркона с повышенным содержанием несовместимых элементов наблюдается несколько повышенное значение δ^{18} O (6.40–7.16‰).

U-Рь датирование выполнено для 9 зерен циркона (15 точек анализа). Достоверный возраст демонстрируют только точки анализа из наиболее однородных (по данным BSE- и CL-изображениям) участков циркона (центральная и краевая область кристаллов). Тогда как в его промежуточной зоне с повышенным содержанием редких и редкоземельных элементов (точки анализа 1.1 и 7.2) определение возраста невозможно из-за высокого содержания в них нерадиогенного свинца (табл. 2). Из 13 проанализированных точек циркона только 7 из них с умеренным уровнем содержания U (20-920 ppm) и Th (4-180 ppm) дают близкие к конкордантным значения возраста. Th/U в них составляет 0.13-0.20, что характерно для циркона магматического происхождения (Hoskin, Schaltegger, 2003). Конкордантный изотопный возраст составляет 283 ± 3 млн лет (СКВО = = 0.50) (рис. 4, табл. 2). U-Pb возраст циркона из щелочных гранитов Верхнее Эспе совпадает в пределах погрешности с возрастом апогранитов данного массива (286 ± 4 млн лет, по данным U–Pb



Рис. 4. Диаграмма с конкордией для циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе. Эллипсы и значения U–Pb возраста соответствуют 2σ, включая погрешность константы распада.

метода) (Байсалова, 2018) и несколько ниже значений. установленных для разновидностей гранитов, испытавших альбитизацию и фенитизацию (291 \pm 4 млн лет, по данным U–Pb метода) (Фролова, 2018). Таким образом, возраст щелочных гранитов массива Верхнее Эспе, с которыми связано редкоземельно-редкометалльное месторождение, свидетельствует об отсутствии существенного разрыва во времени с происходившими метасоматическими процессами и образованием рудных залежей. Кроме того, полученные данные указывают на синхронность формирования гранитов массива Верхнее Эспе и гранитоидов калбинского, жарминского, преображенского и других нижнепермских комплексов Восточно-Казахстанского региона, подтверждая (например, Хромых и др., 2016), что главный этап гранитоидного магматизма в регионе отвечает нижнепермскому периоду.

Установленный для промежуточных зон циркона из гранитов Верхнего Эспе "плоский" тип спектра распределения редкоземельных элементов является характерной чертой "гидротермально-метасоматического" циркона (Hoskin, Schaltegger, 2003; Hoskin, 2005; Geisler et al., 2007; Harley, Kelly, 2007; Schaltegger, 2007). Однако в случае с цирконом из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе дополнительных признаков метасоматических изменений в цирконе (например, особенности морфологии и внутреннего строения, обогащение неформульными элементами – Са, Ті, Sr и др.) выявлено не было. Во вмешаюшем ширкон граните признаки метасоматических изменений также отсутствуют. В изученном цирконе центральная и краевая области минерала отвечают характерным чертам циркона магматического генезиса (Hoskin, Schaltegger, 2003; Hoskin, 2005; Geisler et al., 2007; Harley, Kelly, 2007). Уровень содержания REE и редких элементов в центральной области кристаллов и, особенно в промежуточной их зоне, достаточно высок, в краевой области циркона отмечается снижение содержания всех примесей. Высокое содержание REE и Y (до 22000 ppm – Y и до 43000 ppm – REE) как в цирконе из массива Верхнего Эспе, было обнаружено в краевой зоне циркона из щелочно-полевошпатовых сиенитов Ястребецкого и Азовского массивов (Украинский щит), с которыми связаны богатые редкоземельные месторождения (Левашова и др., 2016). Аномально высокое содержание данных элементов в цирконе (REE – до 36000 ppm и Y – до 81000 ppm) обусловлено его кристаллизацией на поздних этапах становления массивов (рибекит-эгириновый кварцевый сиенит) из остаточного флюидонасыщенного расплава, обогащенного Y, REE, U, Th, Nb и другими несовместимыми элементами.

На диаграмме соотношения HREE и Y (рис. 5а) отчетливо наблюдается линейный тренд обогащения циркона HREE и Y, содержание которых положительно коррелирует между собой, что ти-



Рис. 5. Соотношение HREE–Y (а), HREE–LREE (б), Y–Nb (в), U–Th (г), La–Sm_N/La_N (д), Ce/Ce^{*}–Eu/Eu^{*} (е) в цирконе из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе и в цирконе из сиенитов редкоземельных месторождений Ястребецкое и Азовское (УШ). Содержание редких элементов приведено в ppm. На диаграммах 4д и 4е нанесены поля составов магматического (1) и гидротермально-метасоматического (2) циркона по (Hoskin, 2005), на диаграмме La–Sm_N/La_N (4д) дополнительно отмечены границы зон (пунктирные линии) по (Kirkland et al., 2009).

пично для данного минерала. Тренд начинается от фигуративной точки циркона с крайне низким содержанием Еu и других элементов-примесей (точка анализа 2.1) и заканчивается точками темных (в BSE) промежуточных зон кристаллов, имеющих пологие спектры REE за счет повышенного содержания LREE (рис. 5а). Стоит отметить, что содержание Y и HREE в центральных областях исследуемого циркона находится в довольно узком диапазоне, тогда как содержание данных элементов в краевой области имеет более широкий разброс. Подобное распределение элементов наблюдается и на других диаграммах (рис. 56–5г). Таким образом, прослеживается тенденция в за-

кономерном увеличении количества редких элементов в составе циркона от его центральных областей к промежуточным зонам, кристаллизовавшимся из расплава, обогащенного редкими элементами. На заключительных стадиях кристаллизации краевые области циркона образовались уже из истощенного несовместимыми элементами расплава, что привело к относительно обедненному составу краевой области.

В качестве объекта сравнения был выбран циркон из Ястребецкого и Азовского массивов, кристаллизовавшихся из остаточного флюидонасыщенного расплава (Левашова и др., 2016). Циркон из Ястребецкого и Азовского массивов. с которыми связаны одноименные редкоземельные месторождения, на диаграммах (рис. 5) имеет свой собственный тренд, расположенный параллельно тренду циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе. Промежуточные зоны исследуемого циркона по содержанию и распределению LREE и HREE, а также по содержанию Nb (рис. 5в) и других редких элементов (Th, U, рис. 5г) совпадают с краевыми зонами циркона из Ястребецкого и Азовского редкоземельных месторождений (рис. 5б). В природных и экспериментальных условиях было установлено, что такие несовместимые элементы как Zr, REE, Y, Nb могут быть подвижными в магматических системах, обогашенных шелочами и фтором (Yang et al., 2014; и ссылки в ней), и могут концентрироваться при условии высокой степени фракционной кристаллизации расплава (Salvi, Williams-Jones, 1996, 2006; Jiang et al., 2005), как это было установлено для Азовского массива (Voznyak et al., 2010, 2010а; Левашова и др., 2019). Можно предположить, что обогащение вышеперечисленными несовместимыми элементами является характерной чертой циркона из щелочных гранитов и сиенитов, кристаллизация которого происходила при взаимодействии с флюидонасыщенным расплавом.

На дискриминационной диаграмме La_N-Sm_N/La_N (рис. 5д) большинство фигуративных точек циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе попадает в область между выделенными полями циркона магматического и гидротермально-метасоматического происхождения или в поле магматического циркона по данным (Hoskin, 2005). Практически все точки центральной области исследуемого циркона и его промежуточные зоны попадают в область гидротермального циркона согласно (Kirkland et al., 2009), тогда как точки состава краевой области кристаллов находятся в поле магматического циркона. На дискриминационной диаграмме Ce/Ce*-Eu/Eu* (рис. 5е) прослеживается в целом аналогичное распределение фигуративных точек состава циркона, - подавляющее число точек располагается вне выделенных полей по данным (Hoskin, 2005).

Промежуточные зоны циркона с высоким содержанием неформульных элементов располагаются вблизи "гидротермального" поля. Однако, как отмечено выше, признаков гидротермального происхождения и метасоматических изменений в цирконе выявлено не было.

На отсутствие больших масс "внешних" флюидов при кристаллизации циркона из расплава в том числе указывает исследование изотопного состава кислорода в цирконе. Для центральной и краевой области циркона отмечены невысокие значения δ^{18} O (5.83-6.55‰), несколько выше δ^{18} О наблюдается промежуточной зоне кристаллов и составляет 6.40-7.16%. Поскольку в условиях высокотемпературной магмы сдвиг δ¹⁸О в системе расплав-флюид составляет не более 2% (Hoefs, 2009), а вариации значения δ^{18} О в исследуемом цирконе составляют чуть более 1‰, т.е. все основания предполагать закрытость магматической системы в отношении "внешнего" флюида с существенно другим изотопным составом и магматический генезис исследуемого циркона. Таким образом, исследование изотопного состава кислорода в цирконе согласуется с выдвинутым выше предположением о происхождении циркона с повышенным содержанием редких и редкоземельных элементов за счет фракционирования расплава без вмешательства "внешних" флюидных потоков.

выводы

Полученное U–Pb методом значение возраста циркона из рибекитовых гранитов 283 ± 3 млн лет рассматривается как возраст массива Верхнее Эспе, а также ассоциирующего с ним одноименного редкоземельно-редкометалльного месторождения. Эти данные согласуются с ранее опубликованными результатами геохронологических исследований пород массива (Байсалова, 2018; Фролова, 2018).

Циркон из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе характеризуется неоднородностью внутреннего строения и состава. Особенностью данного циркона является наличие промежуточной зоны, аномально обогащенной REE (до 43000 ppm) и с пологим спектром их распределения, Y (до 22000 ppm), Nb (до 9000 ppm) и другими неформульными элементами. Какие-либо признаки метасоматического воздействия в цирконе из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе установлены не были.

Для исследованного циркона установлена тенденция к увеличению содержания редких элементов при переходе от центральных областей к промежуточным зонам, образованным из расплава, обогащенного редкими элементами. Напротив, краевые области циркона кристаллизовались из истощенного несовместимыми элементами расплава. Результаты исследования изотопного состава кислорода в цирконе свидетельствуют об отсутствии вмешательства "внешних" флюидов в процессе его кристаллизации.

По содержанию Y, REE и других редких элементов промежуточные зоны циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе имеют схожие характеристики состава с "аномальным" цирконом из Ястребецкого и Азовского массивов сиенитов на Украинском щите (Левашова и др., 2016). Наибольшее сходство установлено для циркона из массива Верхнее Эспе с цирконом из Ястребецкого массива, кристаллизовавшимся из флюидонасыщенного остаточного расплава. Можно предположить, что аномальная степень обогащения несовместимыми элементами является характерной особенностью циркона из рудоносных (Zr–REE–Y) щелочных гранитов и сиенитов.

Авторы благодарят С.Г. Симакина, Е.В. Потапова (ЯФ ФТИАН), О.Л. Галанкину (ИГГД РАН), П.А. Львова (ВСЕГЕИ) за помощь в аналитических исследованиях циркона.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГГД РАН (№ FMNU-2022-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Байсалова А.О. (2018) Особенности метасоматических процессов редкометальных проявлений гранитного массива Акжайляутас и сопредельных районов. Дис. канд. наук. Алматы: КазНИТУ, 147 с.

Дячков Б., Матайбаева И., Черненко З., Теут Е. и др. (2015) О геологической позиции и рудоносности гранитоидных поясов большого Алтая. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія. (1), 55-65.

Левашова Е.В., Возняк Д.К., Скублов С.Г., Каулина Т.В., Кульчицкая А.А., Галанкина О.Л. (2019) Геохимия расплавных включений в цирконе из Азовского Zr-REE месторождения (Украинский щит). *Мінералогічний журн.* **41**(2), 45-61.

Левашова Е.В., Скублов С.Г., Ли С.-Х., Кривдик С.Г., Возняк Д.К., Кульчицкая А.А., Алексеев В.И. (2016) Геохимия и U–Pb возраст циркона из редкометалльных месторождений безнефелиновых сиенитов Украинского щита. *Геология рудных месторождений*. **56**(3), 267-291.

Редкие металлы и редкие земли Казахстана (2011) Под ред. Ужкенова Б.С., Бекжанова Г.Р., Иванова Л.Б. Алматы: КазГЕО, 277 с.

Соколова Е.Н. (2014) Физико-химические условия кристаллизации гранитных расплавов редкометалльных дайковых поясов Южного Алтая и Восточного Казахстана. Автореф. дис. канд. наук. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 21 с.

Степанов А.В., Бекенова Г.К. (2009) Краткая характеристика Верхнеэспинского месторождения редких элементов. *Геология, минерагения и перспективы разви*-

тия минерально-сырьевых ресурсов: Материалы конференции (Сатпаевские чтения), 248.

Степанов А.В., Бекенова Г.К., Добровольская Е.А., Левин В.Л., Котельников П.Е. (2011) О процессе фенитизации в связи с малыми интрузиями шелочных гранитов на примере Верхнеэспинского редкометального месторождения (Восточный Казахстан). *Материалы конференции "Геология в XXI в." (Сатпаевские чтения)*, 302-310.

Степанов А.В., Бекенова Г.К., Котельников П.Е., Дюсембаева К.Ш., Добровольская Е.А. (2008) Первая находка в Казахстане бафертисита и цзиньшацзянита. Известия НАН РК. Серия геологическая. 5, 27-37.

Федотова А.А., Бибикова Е.В., Симакин С.Г. (2008) Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях. *Геохимия*. (9), 980-997.

Fedotova A.A., Bibikova E.V., Simakin S.G. (2008) Ion-Microprobe Zircon Geochemistry as an Indicator of Mineral Genesis during Geochronological Studies. *Geochem. Int.* **46**(9), 912-927.

Фролова О.В. (2018) Изучение геологического строения и вещественного состава руд редкоземельного месторождений Верхнее Эспе для построения прогнозно-поисковой модели (Восточный Казахстан). Дис. канд. наук. Усть-каменогорск: ВКТУ, 145 с.

Фролова О.В., Матайбаева И.Е., Гавриленко О.Д., Черненко З.И. (2015) редкоземельный тип месторождений Восточного Казахстана. Науки о Земле. Вестник ВКГТУ. (2), 28-33.

Хромых С.В., Цыганков А.А., Котлер П.Д. и др. (2016) Позднепалеозойский гранитоидный магматизм Восточного Казахстана и Западного Забайкалья: тестирование плюмовой модели. *Геология и геофизика*. **57**(5), 983-1004.

Belov V.A., Ermolov P.V. (1996) The Verkhnee Espe rare metal deposit in east Kazakhstan. *Granite-Related Ore Deposits of Central Kazakhstan and Adjacent Areas* (Eds: Shatov V.). St. Petersburg: Glagol, 219-228.

Bindeman I.N., Serebryakov N.S., Schmitt A.K. et al. (2014) Field and microanalytical isotopic investigation of ultradepleted in ¹⁸O Paleoproterozoic "Slushball Earth" rocks from Karelia, Russia. *Geosphere.* **10**, 308-339.

Gao Y.-Y., Li X.-H., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Wang Y.-F. (2014) Screening criteria for reliable U–Pb geochronology and oxygen isotope analysis in uranium-rich zircons: A case study from the Suzhou A-type granites, SE. China. *Lithos.* **192**, 180-191.

Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. (2007) Re-eguilibrium of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements.* **3**, 43-50.

Harley S.L., Kelly N.M. (2007) Zircon tiny but timely. *Elements.* **3**(1), 13-18.

Hinton R.W., Upton B.G.J. (1991) The chemistry of zircon: variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 3287-3302.

Hoefs J. (2009) *Stable Isotope Geochemistry*. Berlin: Springer, 437 p.

Hoskin P.W.O. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from

the Jack Hills, Australia. Geochim. Cosmochim. Acta. 69, 637-648.

Hoskin P.W.O., Schaltegger U. (2003) The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. Zircon. Rev. Mineral. Geochem. 53, 27-62.

Jiang S.Y., Wang R.C., Xu X.S., Zhao K.D. (2005) Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, metamorphic-, and submarine-hydrothermal systems. *Phys. Chem. Earth.* **30**(17–18), 1020-1029.

Kirkland C.L., Whitehouse M.J., Slagstad T. (2009) Fluidassisted zircon and monazite growth within a shear zone: a case study from Finnmark, Arctic Norway. *Contrib. Mineral. Petrol.* **158**, 637-657.

Ludwig K.R. (2001) SQUID 1.02: A User Manual, a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center Sp. Publ.* **2**, 19 p.

Ludwig, K.R. (2003) User's Manual for Isoplot/Ex, Version 3.00, a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center Sp. Publ.* **4**, 59 p.

McDonough W.F., Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223-253.

Salvi S., Williams-Jones A.E. (1996) The role of hydrothermal processes in concentrating high-field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60**(11), 1917-1932.

Salvi S., Williams-Jones A.E. (2006) Alteration, HFSE mineralisation and hydrocarbon formation in peralkaline igneous systems: insights from the Strange Lake Pluton, Canada. *Lithos.* **91**(1–4), 19-34

Schaltegger U. (2007). Hydrothermal zircon. *Elements*. **3**(1), 51-79.

Valley J.W., Lackey J.S., Cavosie A.J. et al. (2005) 4.4 billion years of crustal maturation: oxygen isotope ratios of magmatic zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.* **150**, 561-580.

Voznyak D., Kulchytska G., Vyshnevskyi O., Ostapenko S. (2010) Sing of magma liquation in minerals of the Azov Zr-REE deposit (Ukrainian Shid). Alkaline rocks: petrology mineralogy, geochemistry. Conf. dedicated to the memory of J.A. Morozewich. Kyiv: M.P. Semenenko Inst. Geochem., Mineral. and Ore Formation of the NAS of Ukraine, 67-68.

Voznyak D.K., Melnikov V.S., Chernysh D.S., Ostapenko S.S. (2010a) Influence of CO₂-fluid flows on forming of Azov Zr-REE deposit (Ukrainian Shield). 3rd Biennial Conf. of Asian Current Research on Fluid Inclusions (ACROFI III) and 14th Intern. *Conf. on Termobarogeochemistry (TBG XIV).* Novosibirsk. Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Inst. of Geology and Mineralogy: Publishing House of SB RAS, 260-261.

Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. (2006) Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 413-433.

Williams I.S. (1998) U-Th-Pb geochronology by ion microprobe. In *Reviews in economic geology* (Eds. McKibben M.A., Shanks W.C., Ridley W.I.) **7**, 1-35.

Yang W.B., Niu H.C., Shan Q. et al. (2014) Geochemistry of magmatic and hydrothermal zircon from the highly evolved Baerzhe alkaline granite: implications for Zr–REE–Nb mineralization. *Miner. Depos.* **49**(4), 451-470.

ЛИТОХИМИЯ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД ВЕРХНЕГО ВЕНДА–НИЖНЕГО КЕМБРИЯ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ МОСКОВСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ: ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ

© 2022 г. В. Н. Подковыров^{*a*, *, А. В. Маслов^{*b*, *c*, **, Л. Н. Котова^{*a*, ***}}}

^аИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия ^bГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

^сИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр-т Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: vpodk@mail.ru **e-mail: amas2004@mail.ru ***e-mail: l.n.kotova@ipgg.ru Поступила в редакцию 14.01.2021 г. После доработки 14.04.2021 г. Принята к публикации 16.04.2021 г.

На основе ~120 валовых химических анализов глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия (лежская и галичская свиты) центральной части Московской синеклизы (Банк данных "PRECSED", ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург) выполнено исследование основных особенностей их формирования (состав пород-источников сноса, палеоклимат и др.). Показано, что аргиллиты и аргиллитоподобные глины названных литостратиграфических подразделений принадлежат преимущественно к смектитовым с примесью каолинита и иллита и хлорит-смектит-иллитовым глинам. Выборка их по химическому составу представляется весьма однородной. Свойственные глинистым породам значения K_2O/Na_2O и SiO₂/Al₂O₃ указывают на отсутствие признаков изменения их процессами К-метасоматоза и окремнения. Установлено, что среди исследованных пород присутствуют как петрогенные (аргиллиты усть-пинежской свиты), так и литогенные глинистые породы, или породы с существенной долей осадочного материала, прошедшего более одного седиментационного цикла (аргиллиты и аргиллитоподобные глины плетеневской, любимской и галичской свит). Источниками тонкой алюмосиликокластики для глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия осевой зоны Московской синеклизы являлись породы кристаллического фундамента Восточно-Европейской платформы и подстилающие осадочные и метаосадочные породы, располагавшиеся в областях относительно теплого климата. Изменения климатических обстановок на палеоводоразделах, окружавших бассейн Московской синеклизы, на протяжении позднего венда-раннего кембрия не установлены. Анализ средних для глинистых пород разных свит значений индикаторов палеопродуктивности, таких как содержание P_2O_5 и EF_{P2O5} , дает основание считать, что области осадконакопления, существовавшие в верхнем венде-нижнем кембрии в центральных и северных районах Восточно-Европейской платформы не характеризовались заметной биопродуктивностью. Средние для глинистых пород верхнего венда, лежской и галичской свит значения ряда индикаторов возможного присутствия в них "камуфлированной" пирокластики (содержание MgO, Na₂O, $(Na_2O + K_2O)$ и значения индикаторных отношений TiO₂/Al₂O₃ и K₂O/Al₂O₃) показывают, что аргиллиты и аргиллитоподобные глины не имеют сколько-нибудь заметной ее доли.

Ключевые слова: глинистые породы, верхний венд, нижний кембрий, Московская синеклиза, литохимия

DOI: 10.31857/S0016752522010101

введение

В настоящей публикации на основе сведений о содержании основных породообразующих оксидов в глинистых породах верхнего венда—нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы, собранных в Банке данных по химическому составу осадочных и метаосадочных пород докембрия "PRECSED" (ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург), рассмотрены литохимические особенности глинистых пород плетеневской, усть-пинежской (гаврилов-ямская + непейцинская + макарьевская), любимской, лежской и галичской свит и сделана попытка расшифровать состав пород питающих провинций, палеоклимат и палеопродуктивность бассейнов седиментации переходного между докембрием и фанерозоем интервала, а также рассмотреть вопрос о присутствии в составе глинистых пород указанного интервала "камуфлированной" пирокластики¹.

Идея создания Банка данных "PRECSED" возникла в начале 1970-х гг. при изучении ряда типовых разрезов протерозоя Восточно-Европейской и Сибирской платформ, проводившихся под руководством А.В. Сочавы (зав. лабораторией литологии и биохронологии ИГГД РАН). Основу для него составили аналитические данные по валовому химическому составу осадочных и метаморфизованных осадочных отложений докембрия различных регионов СССР: удоканской серии протерозоя Сибири (А.В. Сочава, 1972-1975 гг.), рифея и венда Патомского нагорья (А.Н. Неелов, В.Н. Подковыров, 1971–1975 гг.), Кольского п-ва и Южного Урала (А.В. Сочава, В.Н. Подковыров, 1984-1985 гг.), венда Эстонии и Подольского Приднестровья (А.В. Сочава, 1984–1985 гг.). Методический подход и концепция специализированного Банка данных были разработаны А.В. Сочавой при участии В.Н. Подковырова, а внутренняя его структура и методический подход к обработке данных были реализованы в середине и конце 1980-х гг. при активном участии С.Б. Фелицина применительно к тоглашним возможностям вычислительной техники в Отделе обработки данных (ВЦ) Центральной лаборатории Северо-Западного производственного геологического управления (г. Красное Село).

В середине 1980-х гг. А.В. Сочава разослал в адрес ряда известных ему по совместным работам и публикациям геологов СССР письмо с предложением собрать под эгидой ИГГД РАН Банк данных по химическому составу осадочных и метаосадочных пород докембрия различных регионов страны и предложил вариант его структуры, включавшей подробную общую и региональную привязку, стандартизированный список главных оксидов, редких и редкоземельных элементов, тип анализа, авторство данных, источники материалов и др. На это предложение откликнулись многие специалисты. Так, большой объем данных по обломочным породам рифея и венда Южного Урала (более 1200 анализов) был передан Э.З. Гареевым (ИГ БФАН СССР, г. Уфа). Материалы по разрезам протерозоя Енисейского кряжа и запада Сибирской платформы предоставил В.Г. Петров (ИГиГ СО АН СССР, г. Новосибирск), венду и кембрию Балтики – Э.А. Пиррус (ИГ АН ЭССР, г. Таллин), венду Подольского Приднестровья – Л.В. Коренчук (ИГН АН УССР,

г. Киев), рифея и палеозоя Северного Урала – Я.Э. Юдович (ИГ КомиФАН СССР, г. Сыктывкар) и многие другие. В итоге в Банке данных "PRECSED" оказались представлены материалы по валовому химическому составу осадочных и метаосадочных пород, как протерозоя, так и палеозоя-мезозоя Восточно-Европейской и Сибирской платформ и Средней Азии.

Через десять лет Банк включал ~10400 химических анализов. частично дополненных данными по содержанию редких и рассеянных элементов (Ba, Sr, Rb, Cr, V, Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Mo, Ga, Zr, Sn, Y, Be и некоторые др.). Однако если анализ валового химического состава осадочных пород проводился в 1970-х-начале 1990-х гг. в основном методом "мокрой химии" в аттестованных лабораториях Мингео РСФСР и территориальных геологических управлений при достаточном контроле качества и воспроизводимости данных, то геохимические данные были представлены в Банке, как правило, результатами количественного или полуколичественного спектрального анализа, что исключает получение корректных выводов при их обработке. В 1990-е гг. с переходом к преимущественно физическим методам анализа (РФА, АА, затем ICP-MS), Банк "PCECSED" был пополнен результатами геохимического изучения рифейско-вендских отложений п-вов Средний и Рыбачий и прилегающих к ним районов Норвегии, данными о составе обломочных пород, вскрытых рядом скважин в центральных районах Московской синеклизы, и ряда других локальных объектов. Пополняется данными Банк и в настоящее время, но происходит это эпизодически в ходе выполнения проектов РФФИ и тематических исследований ИГГД РАН.

Представленные в Банке данных "PCECSED" аналитические материалы использованы за годы его существования при подготовке большого числа разнообразных публикаций – тезисов докладов, статей и монографий (Сочава и др., 1992, 1994; Сочава, Подковыров, 1992; Sochava, Podkovyrov, 1995; Сочава, 1996; Гражданкин и др., 2005; Маслов и др., 2006а, 2008а, 2008б, 2008в, 2013, 2014, 2015, 2016, 2018а; Ножкин и др., 2009; Подковыров и др., 2011, 2017; Маслов, Подковыров, 2013, 2020; и др.). Это работы, посвященные общим закономерностям формирования верхнедокембрийских осадочных последовательностей, публикации по палеоклиматическим реконструкциям, а также сопоставлению литохимических характеристик синорогенных и синрифтовых песчаников и глинистых пород, отложений нескладчатой молассы и многим другим актуальным вопросам современной литогеохимии.

¹ В соответствии с представлениями, изложенными в публикации (Коссовская, 1975), "камуфлированная" пирокластика — пепловый материал вулканических эксплозий, преобразованный в более устойчивые минеральные компоненты. Мы понимаем этот термин несколько шире: "камуфлированная" пирокластика — это не только пепловый, но и более крупный по размерности материал.

ЛИТОСТРАТИГРАФИЯ ОТЛОЖЕНИЙ ВЕРХНЕГО ВЕНДА–НИЖНЕГО КЕМБРИЯ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ МОСКОВСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ

Московская синеклиза является крупнейшей отрицательной структурой Восточно-Европейской платформы (Вендская..., 1985; Гарецкий, Нагорный, 2006). На юге она граничит с Воронежской антеклизой, на севере – с Тиманом. Западные ее фланги примыкают к Балтийскому щиту и Белорусско-Литовскому выступу, а восточные – к Волго-Камскому массиву (рис. 1). Глубины залегания верхневендских и нижнекембрийских отложений в приосевой части синеклизы достигают 1.5-2 км. Именно здесь, в окрестностях Любима, Решмы, Гаврилова Яма, Галича и Котласа находятся наиболее полные разрезы верхнего венда, объединяющей, по данным классической монографии (Вендская..., 1985), опубликованной под редакцией Б.С. Соколова и М.А. Федонкина, (снизу вверх) плетеневскую, усть-пинежскую, любимскую и решминскую свиты. Так как опробование глубоких скважин Гаврилов Ям 1-5, Орехово 3, Даниловская 11, Красавино 2 и других было выполнено А.В. Сочавой и В.Н. Подковыровым в 1989, 1992-94 гг., то расчленение вскрытых ими верхневендских отложений было принято в соответствии с представлениями, изложенными в работе (Вендская..., 1985).

Плетеневская свита (мощность до 50 и более м) сложена гравелитами, грубо- и мелкозернистыми песчаниками, алевролитами, а также темно-серыми/почти черными аргиллитами. Она несогласно перекрывает кристаллические породы фундамента Восточно-Европейской платформы и рифейские отложения авлакогенов. Ряд исследователей (Хераскова и др., 2005а; Гражданкин, 2012) считает, что плетеневская свита не имеет четкой стратиграфической позиции и ее выделение нецелесообразно.

Усть-пинежская свита (300-400 м) представлена темными зеленовато-серыми и серыми, а также шоколадно-коричневыми аргиллитами, среди которых можно видеть тонкие прослои и пакеты алевролитов и песчаников. В работе (Солонцов, Аксенов, 1970) эта свита была подразделена на три подсвиты – лямицкую, тексинскую и кижмольскую. Указанное деление свиты было сохранено и в монографии (Вендская..., 1985). Лямицкая подсвита объединяет преимущественно аргиллиты: именно к этому уровню разреза приурочен первый вулканокласто-осадочный горизонт. Тексинская подсвита включает песчаники, алевролиты и глинистые породы; к ее верхней части приурочен второй вулканокласто-осадочный горизонт (туфоаргиллиты, витрокластические туфы, смектитовые глины). Кижмольская подсвита представлена глинистыми породами и алевроли-



Рис. 1. Основные тектонические элементы Восточно-Европейской платформы, по (Бискэ, 2019; Чистякова и др., 2020) с упрощениями, и положение глубоких скважин (звездочки), вскрывших отложения верхнего венда и нижнего кембрия в осевой части Московской синеклизы. І – Белорусская антеклиза; II – Балтийская синеклиза; III – Тимано-Печорская плита; IV – Шкаповско-Шиханская впадина. Глубокие скважины: 1 – Даниловская 11; 2 – Орехово 3; 3 – Гаврилов Ям 1, 2, 3, 4 и 5; 4 – Галичская; 5 – Медведевская 1; 6 – Красавино 2; 7 – Марьино 1.

тами; она распространена в основном в северной части Московской синеклизы (Вендская..., 1985). Усть-пинежская свита трансгрессивно перекрывает кристаллические породы фундамента, отложения рифея и различные пачки плетеневской свиты.

Любимская свита (максимальная мощность до 480 м) объединяет пачки песчаников и алевролитов, гравелиты и конгломераты, а также аргиллиты, окраска которых может быть зеленовато-серой, темно-серой или пестрой. По представлениям, изложенным в работе (Солонцов, Аксенов, 1970), отложения любимской свиты подразделяются на четыре подсвиты. В центральной части Московской синеклизы свита залегает согласно на породах усть-пинежской свиты, а к ее бортам срезает их и переходит на породы кристаллического фундамента (Вендская..., 1985).

Решминская свита (до 230 м и более) сложена красно- и пестроцветными песчаниками, алевролитами, аргиллитами и аргиллитоподобными гли-

	Вендск	хая, 1985	Государственная, 2016			
			аний 5рий	Лонтоваский	Галичская свита	
				горизонт	Лежская свита	
	Ровенский горизонт	Некрасовская свита	млн лет	Ровенский горизонт	Некрасовская свита	
зенд	Котлинский горизонт	Решминская свита	ий венд	Котлинский	Решминская свита	
		Любимская свита		горизонт	Любимская свита	
шй					Макарьевская свита	
epxr	Редкинский	Усть-пинежская свита	epxr	Редкинский	Непейцинская свита	
Be	горизонт			горизонт	Гаврилов-ямская свита	
		Плетеневская свита			Плетеневская свита	

Рис. 2. Стратиграфическое расчленение отложений верхнего венда и нижнего кембрия центральных районов Московской синеклизы, по данным (Вендская..., 1985; Государственная..., 2016). Серым фоном показаны размывы и перерывы.

нами. Она несогласно перекрывает различные подсвиты любимской свиты (Вендская..., 1985). В исследованной нами выборке глинистых пород решминская свита образцами не представлена.

На отложениях решминской свиты несогласно залегают породы некрасовской свиты (10...20– 100 м), относящейся к ровенскому горизонту балтийской серии. Она объединяет две подсвиты, в низах каждой из которых присутствуют пестро- и красноцветные песчаники, в том числе с глауконитом, сменяющиеся пачками переслаивания алевролитов и глинистых пород (Государственная..., 2016). Иногда в разрезах свиты можно видеть и туфопелиты (Хераскова и др., 2005а).

За почти полвека, прошедшие со времени публикации указанных выше работ, взгляды на стратиграфическое расчленение верхневендских отложений Московской синеклизы претерпели определенные трансформации. Так, уже в объяснительной записке к стратиграфической схеме вендских отложений Московской синеклизы (Кузьменко, Бурзин, 1996) при сохранении объема плетеневской, любимской, решминской и некрасовской свит примерно тем же, что и в монографии (Вендская..., 1985), усть-пинежская свита была разделена на три свиты — гаврилов-ямскую, непейцинскую и макарьевскую, связанные постепенными переходами. Нижняя подсвита любимской свиты была включена при этом в состав макарьевской свиты.

Гаврилов-ямская свита (до 140 м и более) сложена в нижней части разнозернистыми песчаниками и толщей темно- и зеленовато-серых, а также буровато-коричневых глинистых пород, среди которых присутствуют прослои алевролитов и туфов, а в верхней — преимущественно аргиллитами с прослоями алевролитов и песчаников. Непейцинская свита (до 90—95 м) объединяет внизу серовато-зеленые песчаники с прослоями темно-серых аргиллитов, сменяющиеся выше серовато-зелеными и темно-серыми аргиллитами с маломощными прослоями алевролитов и песчаников. В верхней части свиты преобладают зеленовато-серые песчаники, а также темно- и зеленовато-серые аргиллиты.

Макарьевская свита (70—145 м) подразделяется на две подсвиты, в низах каждой из которых можно видеть темно- и зеленовато-серые песчаники и алевролиты с пропластками аргиллитов, а в верхах — преимущественно темно-серые глинистые породы с редкими прослоями песчаников.

В объяснительной записке к Государственной геологической карте масштаба 1 : 1000000 (третье поколение) листа О-37 – Ярославль (Государственная..., 2016) верхневендский отдел включает плетеневскую, гаврилов-ямскую, непейцинскую и макарьевскую свиты, принадлежащие редкинской серии/горизонту, а также любимскую и решминскую свиты, входящие в состав котлинской серии/горизонта. Выше залегают некрасовская свита ровенского горизонта верхнего венда, а также лежская и галичская свиты лонтоваского горизонта нижнего кембрия (рис. 2).

Лежская свита (от 40 до более 100 м) согласно залегает на породах верхнего венда и представлена зеленовато-голубовато- и темно-серыми, а местами красноцветными глинистыми породами, среди которых в нижней части присутствуют прослои алевролитов и песчаников в том числе и с глауконитом.

Галичская свита (20—100 и более м) объединяет зеленовато- и голубовато-серые аргиллиты и плотные глины. В нижней части свиты среди глинистых пород присутствуют пропластки алевролитов и песчаников с глауконитом. На подстилающих отложениях лежской свиты породы галичской свиты залегают согласно.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для литохимических исследований нами использованы данные о валовом химическом составе глинистых пород верхнего венда, лежской и галичской свит нижнего кембрия, а также вулканических туфов, присутствующих среди отложений усть-пинежской свиты (банк данных "PRECSED", ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург, всего ~120 образцов). Определение содержаний основных петрогенных оксидов в них (табл. 1) выполнено методом "мокрой химии" в ЦЛ Северо-Западного ПГО (г. Красное Село).

По указанным аналитическим материалам построена серия классификационных и дискриминантных диаграмм², позволяющих с той или иной долей вероятности оценить состав глинистых пород, источники слагающей их тонкой алюмосиликокластики, палеоклиматические обстановки, возможное присутствие "камуфлированной" пирокластики и ряд других особенностей формирования отложений в переходную между вендом и кембрием эпоху.

По данным (Аксенов, Волкова, 1969; Кузьменко и др., 1994; Хераскова и др., 2005а) аргиллиты редкинского уровня представлены каолинитом, смешанослойными образованиями типа иллитсмектит и хлоритом. В разрезах любимской и решминской свит преобладают иллитовые глины, а подчиненную роль играют иллит-смектитовые пепловые туфы с эпидотом (Хераскова и др., 2005а). Аргиллиты некрасовской свиты также в основном состоят из иллита. Источниками существенной части тонкой алюмосиликокластики для осадочных последовательностей венда Московской синеклизы выступали, по представлениям (Горохов и др., 2005), осадочные породы рифея. Аргиллиты лежской и галичской свит также имеют преимущественно иллитовый состав с той или иной примесью смектитового компонента (Хераскова и др., 2005б, 2006).

Основными компонентами глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия Московской синеклизы, по данным (Пиррус, 1980), являются иллит и хлориты, каолинит и смешанослойные образования (иллит-смектит). Последние в наибольшей степени свойственны нижним уровням верхнего венда. Базальные уровни котлинского горизонта характеризуются присутствием заметного количества каолинита, что, возможно, связано с процессами глубокого гумидного выветрива-

² Детально эти диаграммы рассмотрены в публикациях (Маслов и др., 2018б, 2020), и здесь мы на их характеристике не останавливаемся. ния в областях сноса на фоне затухания вулканической деятельности. Анализ средних содержаний глинистых минералов "в отдельных разрезах" позволил Э.А. Пиррусу наметить основные направления поступления их в бассейн Московской синеклизы. Так, установлено, что в начале позднего венда хлорит поступал с северо-востока и юго-востока, смешанослойные образования – с востока, а каолинит – с запада. Эта картина в общих чертах сохраняется и позднее. В ровенское время каолинит поступает с запада и северо-запада, а минералы хлоритовой группы – с юго-востока; северо-восточный источник хлоритов исчезает. Мало меняется ситуация и в лонтоваское время. Приведенные в работе (Пиррус, 1980) данные позволяют считать, что в позднем венде и раннем кембрии к западу от Московской синеклизы существовал обширный, слабо расчлененный континент, в пределах которого в условиях гумидного климата были проявлены процессы химического выветривания. Указанная суша и являлась основным источником "фронтального потока" каолинита. К востоку от Московской синеклизы источники глинистого материала не были столь постоянны; предполагается, что здесь в размыв нередко вовлекались и осадочные толщи рифея.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И ЕГО ОБСУЖДЕНИЕ

На диаграмме ($K_2O + Na_2O$)/ Al_2O_3 -($Fe_2O_3^{*3} + MgO$)/ SiO_2^4 (Юдович, Кетрис, 2000) подавляющая часть фигуративных точек всех имевшихся в нашем распоряжении образцов глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы локализована в полях II (преимущественно смектитовые с примесью каолинита и иллита глины) и V (стандартная трехкомпонентная система хлорит + смектит + иллит) (рис. 3a). Это позволяет считать, что по соотно-

шению ($K_2O + Na_2O$)/ Al_2O_3 и ($Fe_2O_3^* + MgO$)/SiO₂ рассматриваемая нами выборка является достаточно однородной.

В области V на указанном графике расположены и точки вулканических туфов, но им свой-

ственны значения (Fe₂O₃^{*} + MgO)/SiO₂ < 0.01, что позволяет видеть отличие их состава от состава основной массы "обычных" глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия. Референтная точка среднего постархейского глинистого сланца, PAAS (Taylor, McLennan, 1985) локализована на рассматриваемой диаграмме в зоне перекрытия областей II и V.

 $^{^{3}}$ Fe₂O₃* – суммарное железо в виде Fe₂O₃.

⁴ В отечественных публикациях эта диаграмма традиционно именуется "диаграммой НКМ-ФМ".

ПОДКОВЫРОВ и др.

	Свита									
Компоненты,			Усть-пинежска							
отношения	Плетеневская	Аргиллиты	Обр. 939/11	Обр. 939/56	Любимская	Лежская#	Галичская			
		тргизлиты	(туфы)	(туфы)						
SiO	$\underline{54.90 \pm 2.56}$	$\underline{57.82\pm3.39}$	72.37	75.05	$\underline{60.31 \pm 3.60}$	62.89	$\underline{60.65 \pm 2.66}$			
5102	51.36–59.26	50.80-66.48			53.14-66.32		56.19-63.42			
TiO ₂	$\frac{0.94 \pm 0.14}{0.80 - 1.22}$	$\frac{0.83 \pm 0.13}{0.58 - 1.19}$	0.68	0.48	$\frac{0.90 \pm 0.08}{0.71 1.05}$	0.94	$\frac{0.87 \pm 0.14}{0.68 - 1.02}$			
Al ₂ O ₃	$\frac{20.95 \pm 2.09}{17.92 - 22.91}$	$\frac{18.77 \pm 1.55}{15.73 - 23.96}$	13.64	11.22	$\frac{17.92 \pm 1.26}{15.42 - 21.14}$	16.54	$\frac{17.54 \pm 1.10}{16.25 - 18.89}$			
Fe ₂ O ₃ *	$\frac{9.56 \pm 2.40}{7.04 - 14.00}$	$\frac{8.44 \pm 1.97}{4.50 - 18.17}$	3.05	2.55	$\frac{8.89 \pm 2.59}{5.08 - 14.17}$	8.00	$\frac{8.13 \pm 1.06}{6.66 - 10.13}$			
MnO	$\frac{0.05 \pm 0.02}{0.03 - 0.10}$	$\frac{0.19 \pm 0.34}{0.01 - 2.28}$	0.05	0.15	$\frac{0.05 \pm 0.04}{0.01 - 0.24}$	0.05	$\frac{0.04 \pm 0.03}{0.01 - 0.10}$			
MgO	$\frac{2.28 \pm 0.21}{1.99 - 2.58}$	$\frac{2.24 \pm 0.46}{1.25 3.61}$	1.95	1.76	$\frac{2.17 \pm 0.57}{1.05 - 3.29}$	2.60	$\frac{2.50 \pm 0.21}{2.22 - 2.85}$			
CaO	$\frac{0.41 \pm 0.21}{0.28 - 0.86}$	$\frac{0.59 \pm 0.49}{0.17 - 3.74}$	0.56	1.68	$\frac{0.36 \pm 0.23}{0.17 - 1.39}$	0.31	$\frac{0.34 \pm 0.22}{0.21 0.88}$			
Na ₂ O	$\frac{1.10 \pm 0.24}{0.89 - 1.60}$	$\frac{1.26 \pm 0.40}{0.24 - 2.70}$	2.28	1.22	$\frac{1.24 \pm 0.20}{0.89 - 1.68}$	0.59	$\frac{0.70 \pm 0.09}{0.56 0.80}$			
K ₂ O	$\frac{3.35 \pm 0.75}{2.40 - 4.47}$	$\frac{3.83 \pm 0.48}{2.59 - 5.59}$	2.88	2.38	$\frac{3.75 \pm 0.31}{3.24 - 4.40}$	3.60	$\frac{4.76 \pm 0.22}{4.51 - 5.16}$			
P_2O_5	$\frac{0.14 \pm 0.14}{0.06 - 0.44}$	$\frac{0.09 \pm 0.11}{0.02 - 0.73}$	0.08	0.12	$\frac{0.08 \pm 0.13}{0.02 - 0.70}$	0.09	$\frac{0.04 \pm 0.02}{0.02 - 0.08}$			
Ппп	$\frac{6.70 \pm 2.31}{3.77 - 9.53}$	$\frac{6.29 \pm 1.77}{3.18 - 9.63}$	2.25	3.11	$\frac{4.63 \pm 1.13}{3.05 - 8.79}$	4.64	$\frac{4.69 \pm 0.42}{4.07 - 5.31}$			
ГМ	$\frac{0.58 \pm 0.05}{0.49 - 0.64}$	$\frac{0.49 \pm 0.08}{0.34 0.79}$	0.34	0.29	$\frac{0.46 \pm 0.08}{0.35 - 0.64}$	0.41	$\frac{0.44 \pm 0.05}{0.38 0.53}$			
CIA	$\frac{77 \pm 4}{72 - 81}$	$\frac{72 \pm 4}{55 - 77}$	63	59	$\frac{73 \pm 2}{67 - 77}$	75	$\frac{72 \pm 1}{70 - 73}$			
K ₂ O/Na ₂ O	$\frac{3.15 \pm 0.80}{1.50 - 3.96}$	$\frac{3.64 \pm 3.20}{1.09 - 23.29}$	1.26	1.95	$\frac{3.11 \pm 0.65}{2.10 - 4.94}$	7.39	$\frac{6.89 \pm 0.82}{5.84 - 8.05}$			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	$\frac{2.65 \pm 0.35}{2.29 - 3.11}$	$\frac{3.11 \pm 0.40}{2.12 - 4.14}$	5.31	6.69	$\frac{3.39 \pm 0.40}{2.68 - 4.30}$	3.81	$\frac{3.48 \pm 0.36}{2.97 3.86}$			
K ₂ O/Al ₂ O ₃	$\frac{0.16 \pm 0.04}{0.13 - 0.21}$	$\frac{0.20 \pm 0.02}{0.16 0.27}$	0.21	0.21	$\frac{0.21 \pm 0.02}{0.17 - 0.24}$	0.22	$\frac{0.27 \pm 0.01}{0.25 0.29}$			
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	$\frac{0.045\pm0.005}{0.0390.054}$	$\frac{0.044 \pm 0.007}{0.031 - 0.060}$	0.050	0.043	$\frac{0.050 \pm 0.005}{0.041 - 0.059}$	0.056	$\frac{0.049 \pm 0.007}{0.039 - 0.059}$			
Na ₂ O+K ₂ O	$\frac{4.44 \pm 0.74}{3.78 - 5.60}$	$\frac{5.09 \pm 0.57}{4.05 - 6.46}$	5.16	3.60	$\frac{5.00 \pm 0.30}{4.29 - 5.58}$	4.19	$\frac{5.46 \pm 0.27}{5.07 - 5.96}$			
EF _{P2O5}	$\frac{0.47 \pm 0.15}{0.36 - 0.76}$	$\frac{0.50 \pm 0.38}{0.12 1.73}$	0.69	1.26	$\frac{0.37 \pm 0.29}{0.11 1.09}$	0.60	$\frac{0.27 \pm 0.16}{0.12 0.51}$			
Fe ₂ O ₃ */Al ₂ O ₃	$\frac{0.47 \pm 0.17}{0.32 0.78}$	$\frac{0.45 \pm 0.10}{0.23 0.85}$	0.74	0.90	$\frac{0.50 \pm 0.14}{0.29 - 0.75}$	0.48	$\frac{0.46 \pm 0.05}{0.40 - 0.54}$			
n	7	70	1	1	27	2	8			

Таблица 1. Среднее, минимальное и максимальное содержание основных породообразующих оксидов в глинистых породах верхнего венда и нижнего кембрия центральных районов Московской синеклизы, мас. %

Примечание. В числителе – среднее арифметическое и стандартное отклонение, в знаменателе – минимальное и максимальное содержание. ппп – потери при прокаливании, *n* – число проанализированных образцов, [#] – среднее арифметическое.

На диаграмме K/Al-Mg/Al (Turgeon, Brumsack, 2006) точки аргиллитов и аргиллитоподобных глин верхнего венда и нижнего кембрия также расположены весьма компактно, позволяя считать, что в их составе преобладает иллит, а подчиненную роль играют каолинит и смектит (рис. 3б). Это согласуется со сделанными ранее выводами о минеральном составе рассматриваемых нами образований.

Расположение точек глинистых пород исследуемой выборки на графике $K_2O/Na_2O-SiO_2/Al_2O_3$ (Bolnar et al., 2005) дает основание думать, что процессы К-метасоматоза и окремнения их не затронули (рис. 3в). Это является важным выводом для всех дальнейших генетических построений.

Еще одно обстоятельство, требующее обязательного освещения при исследовании как глинистых, так и обломочных пород, это тип слагающей их алюмосиликокластики - петрогенный (т.е. прошедший всего один цикл седиментации и в связи со сказанным в сушественной мере сохранивший большинство характеристик процессов своего формирования) или литогенный (испытавший более одного цикла седиментации, и утративший многие исходные "сигналы"). По данным о содержании в глинистых породах основных петрогенных оксидов решить эту задачу можно с помощью подхода, предложенного в публикациях (Юдович, Кетрис, 2000, 2015 и др.). В соответствии с ним, если для той или иной выборки между модулями ТМ⁵ и ЖМ имеет место положительная корреляция, а между модулями НКМ и ГМ она отрицательная. то указанная выборка представлена породами петрогенными.

Анализ соотношения в глинистых породах плетеневской и любимской свит названных модулей показывает, что между обоими парами существует отрицательная корреляция ($r_{\rm TM-ЖM} = -0.09$ и -0.11, $r_{\rm HKM-\Gamma M} = -0.60$ и $-0.21)^6$ и, следовательно, глинистые породы данных уровней верхнего венда содержат существенную долю литогенного материала. Напротив, аргиллиты усть-пинежской свиты характеризуются положительной корреляцией между модулями TM и ЖM (r = 0.20) и отрицательной корреляцией между модулями HKM и



Рис. 3. Положение точек глинистых пород различных литостратиграфических подразделений верхнего венда и нижнего кембрия на диаграммах ($K_2O + Na_2O$)/ Al_2O_3 - ($Fe_2O_3^* + MgO$)/SiO₂ (a), K/Al-Mg/Al (б) и K_2O/Na_2O -SiO₂/Al₂O₃ (в). Свиты: *1* – плетеневская; *2* – усть-пинежская; *3* – любимская; *4* – лежская; *5* – галичская; *6* – вулканические туфы. (а): Поля состава глин: I – преимущественно каолинитовые; II – преимущественно каолинитовые; II – преимущественно хлоритовые с примесью Fe-иллита; IV – хлорит-иллитовые; V – хлорит-смектит-иллитовые; VI – иллитовые со значительной примесью дисперсных полевых шпатов.

 $^{^5}$ Здесь и далее: TM — титановый модуль TiO_2/Al_2O_3, ЖМ —

железный модуль (Fe₂O₃^{*} + MnO)/(Al₂O₃ + TiO₂), HKM – модуль нормированной щелочности (Na₂O + K₂O)/Al₂O₃,

 $[\]Gamma M$ — гидролизатный модуль (Al₂O₃ + TiO₂ + Fe₂O₃^{*} +

⁺ MnO)/SiO₂, Φ M — фемический модуль (Fe₂O₃^{*} + MgO)/SiO₂, ЩМ — щелочной модуль Na₂O/K₂O, HM — натриевый модуль Na₂O/Al₂O₃, KM — калиевый модуль K₂O/Al₂O₃, AM — алюмокремниевый модуль Al₂O₃/SiO₂ (Юдович, Кетрис, 2000).

⁶ *r* – коэффициент корреляции.

ГМ (r = -0.38). Их можно считать сложенными преимущественно петрогенным, слабо преобразованным процессами седиментогенеза, материалом. Преимущественно литогенным материалом представлены, по всей видимости, и глинистые породы галичской свиты, демонстрирующие отрицательную корреляцию между обоими парами модулей ($r_{\text{TM}-\text{ЖM}} = -0.06$, $r_{\text{HKM}-\Gamma\text{M}} = -0.56$). Исходя из сказанного, можно считать, что глинистые породы усть-пинежской (гаврилов-ямской + непейцинской + макарьевской) свиты прошли при своем формировании только один цикл "выветривание \Rightarrow перенос \Rightarrow седиментация \Rightarrow диагенез \Rightarrow ⇒ катагенез" и их литогеохимические особенности могут быть достаточно корректно использованы для различных генетических реконструкций. Породы всех других рассматриваемых нами в данной работе свит, по всей видимости, являются литогенными, т.е. подверглись более одному циклу переноса и переотложения, или содержат существенную долю такого материала.

По сравнению с PAAS глинистые породы плетеневской свиты в среднем несколько обеднены оксидами кремния и фосфора (соответственно 0.87 ± 0.04 и 0.85 ± 0.85 PAAS). Среднее содержание оксида кальция в них составляет 0.31 ± 0.16 PAAS (рис. 4а). Среднее содержание суммарного железа в виде FeO здесь равно 1.34 ± 0.34 PAAS. Содержание остальных оксидов примерно соответствует их содержанию в среднем постархейском австралийском глинистом сланце.

Аргиллиты усть-пинежского уровня характеризуются пониженным против PAAS средним содержанием оксидов титана, кальция и фосфора $(0.83 \pm 0.13, 0.45 \pm 0.37$ и 0.59 \pm 0.71 PAAS). Среднее содержание оксида двухвалентного железа в них также как в глинистых породах плетеневской свиты несколько выше, чем в PAAS (1.18 ± 0.28). Остальные оксиды присутствуют в сопоставимых с PAAS концентрациях (рис. 4б). Присутствующие среди отложений усть-пинежской свиты вулканические туфы (обр. 939/11 и 939/56, табл. 1) характеризуются несколько повышенным против PAAS средним содержанием оксида кремния и (в одном из двух образцов) оксида натрия. Содержание остальных оксидов (за исключением оксида кальция) в той или иной степени ниже, чем в PAAS. Так, содержание FeO* в вулканических туфах составляет 0.36-0.43 PAAS, а K₂O - 0.64-0.78 PAAS. Содержание оксида кальция может быть как сопоставимо с тем, что характерно для PAAS, так и заметно ниже (при этом образец вулканических туфов 939/12, содержание CaO в котором составляет 21.39 мас. %, из рассмотрения нами исключен).

Глинистые породы любимской свиты имеют сопоставимые с PAAS средние концентрации оксидов кремния, титана, алюминия, магния, натрия и калия. Средняя концентрация в них оксида двухвалентного железа несколько выше, чем в PAAS, а оксидов кальция и фосфора заметно ниже (соответственно 1.24 ± 0.36 , 0.27 ± 0.17 и 0.50 ± 0.82) (рис. 4в).

Глинистые породы лежской свиты нижнего кембрия имеют среднее содержание оксидов кремния, титана, алюминия и калия сопоставимое в той или иной мере с PAAS, в то же время средние концентрации оксидов железа и магния в них незначительно выше, а кальция, натрия и фосфора заметно ниже, чем в PAAS (рис. 4г).

Наконец, аргиллиты и аргиллитоподобные глины галичской свиты в сравнении с РААS характеризуются сопоставимыми средними концентрациями оксидов кремния и алюминия (0.97 \pm 0.04 и 0.93 \pm 0.06), среднее содержание оксидов двухвалентного железа, магния и калия в них несколько выше, чем в РААS, а оксидов кальция, натрия и фосфора составляет от четверти до половины их содержания в среднем постархейском глинистом сланце (соответственно 0.26 \pm 0.17, 0.58 \pm 0.08 и 0.25 \pm 0.15) (рис. 4д). Содержание оксида титана в глинистых породах данного уровня разреза варьирует от 0.68 до 1.02 РААS при среднем содержании 0.87 \pm 0.14.

В целом нормированные на PAAS кривые распределения основных породообразующих оксидов в глинистых породах верхнего венда и нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы достаточно похожи друг на друга. Единственное их, пожалуй, отличие — это заметно варьирующие (как большие, так и меньшие, чем в PAAS) концентрации оксида фосфора в глинистых породах верхнего венда. В аргиллитах нижнего кембрия среднее содержание P_2O_5 меньше, чем в PAAS.

Общий тренд изменения химического состава глинистых пород верхнего венда-нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы может быть описан вариациями различных индикаторных отношений основных породообразующих оксидов. Мы выбрали для настоящей работы только два из них — SiO_2/Al_2O_3 и K_2O/Na_2O (рис. 5). Очевидно, что с учетом погрешностей глинистые породы любимско-галичского интервала обладают статистически несколько большими величинами первого отношения, чем плетеневско-устьпинежские аргиллиты. Величины второго отношения значимо больше в глинистых породах нижнего кембрия, чем в аргиллитах верхнего венда. В последних средние значения К₂O/Na₂O статистически не отличаются от величины данного параметра в PAAS, тогда как в первых они примерно в 2 раза выше. Интересно, что перерывы, разделяющие плетеневскую и усть-пинежскую, а также усть-пинежскую и любимскую свиты, принципиально не повлияли на свойственные слагающим их глинистым породам значения обоих параметров. По-видимому, это следствие, как их



Рис. 4. Нормированное к PAAS содержание основных породообразующих оксидов в глинистых породах верхнего венда нижнего кембрия центральных районов Московской синеклизы и вулканических туфах, присутствующих среди отложений усть-пинежской свиты. Свиты: а – плетеневская; б – усть-пинежская; в – любимская; г – лежская; д – галичская.

кратковременности, так и отсутствия серьезных тектонических перестроек в областях питания.

Для установления источников тонкой алюмосиликокластики, слагающей глинистые породы верхнего венда, а также лежской и галичской свит использованы диаграммы (CaO + MgO)– SiO₂/10–(Na₂O + K₂O) (Bavinton, 1981) и F1–F2⁷

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

(Roser, Korsch, 1988). На первой из них наблюдается компактная локализация всех точек глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия в области составов осадочных образований (область II) и вне ее, примерно на уровне значений (CaO + MgO), характерных для кислых магматических образований (область I) (рис. 6а). Это дает основание думать, что источниками тонкой алюмосиликокластики для рассматриваемого нами интервала разреза осадочного выполнения Московской синеклизы выступали как породы кристаллического фундамента Восточно-Европейской платформы, так и осадочные породы рифея (?). Распределение точек на графике F1–F2 также

⁷ Здесь F1 = $30.638 \text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $12.541 \text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{Al}_2\text{O}_3$ +

 $[\]begin{array}{rl} + 7.329 MgO/Al_2O_3 + 12.031 Na_2O/Al_2O_3 + 35.402 K_2O/Al_2O_3 - \\ 6.382; \ F2 &= 56.500 TiO_2/Al_2O_3 - 10.879 Fe_2O_3^*/Al_2O_3 + \\ + 30.875 MgO/Al_2O_3 - 5.404 Na_2O/Al_2O_3 + 11.112 K_2O/Al_2O_3 - \\ 3.89. \end{array}$



Рис. 5. Вариации средних величин SiO₂/Al₂O₃ (а) и K₂O/Na₂O (б) в глинистых породах различных литостратиграфических подразделений верхнего венда и нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы. I – величина \pm стандартного отклонения.

указывает на участие в формировании состава глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия продуктов эрозии как осадочных, так и магматических пород (рис. 7). Если внимательно анализировать положение здесь точек различных литостратиграфических подразделений, то можно увидеть, что точки аргиллитов плетеневской свиты в основном сосредоточены в областях изверженных пород основного и среднего состава. Точки глинистых пород усть-пинежской и любимской свит в основном присутствуют в областях изверженных пород среднего и кислого состава, частично занимая положение и в области богатых кварцем осадочных образований. Точки лежской и галичской свит сосредоточены либо исключительно в последней области, либо находятся и в области изверженных пород кислого состава. Если сказанное выше корректно, то, по всей видимости, при формировании осадочных последовательностей верхнего венда-нижнего кембрия Московской синеклизы имела место некоторая, но выраженная не ярко, эволюция состава пород, слагавших палеоводоразделы.

Сопоставление положения на диаграмме (CaO + + MgO)–SiO₂/10–(Na₂O + K₂O) полей состава глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия осевой зоны Московской синеклизы, Балтийской моноклинали (Подковыров и др., 2017), северо-запада Мезенской синеклизы (Беломорско-Кулойское плато) (Гражданкин и др., 2005) и Шкаповско-Шиханской впадины (Маслов и др., 2006б) позволяет видеть, что все они, за исключением поля верхневендских аргиллитов Балтийской моноклинали, характеризуются почти 70– 80-процентным перекрытием (рис. 6б), т.е. состав палеоводосборов-источников тонкой алюмосиликокластики для существовавших в это время на территории Восточно-Европейской платформы осадочных бассейнов был достаточно сходен. Несколько большая роль среди источников материала для верхневендских аргиллитов южной и юговосточной периферии Балтийского щита субстратов с повышенным содержанием оксида кремния может быть следствием более близкого положения этого района к областям интенсивного химического выветривания.

Индикаторами палеоклимата при литохимических исследованиях являются гидролизатный модуль (ГМ) и ряд индексов – химический ин-декс изменения, CIA (Nesbitt, Young, 1982), индекс изменения состава, IVC (Cox et al., 1995) и др. (Маслов, 2005; Маслов и др., 2016). Мы используем ниже только два из них – ГМ и СІА. Чем выше значение каждого из названных индикаторов, тем выше/интенсивнее являлось химическое выветривание пород на палеоводосборах. Средние значения ГМ в разрезе верхнего венда-нижнего кембрия Московской синеклизы снижаются от плетеневского уровня к лежскому (0.58-0.41), а потом несколько возрастают (галичская свита -0.44) (рис. 8а). С учетом погрешностей можно считать, что степень "химической зрелости" глинистых пород галичской свиты несколько меньше, чем плетеневских аргиллитов. Изменение средних значений CIA снизу вверх по разрезу верхнего венда, лежской и галичской свит не столько контрастно (рис. 8б). Все они отвечают интервалу 72-77, т. е. источники тонкой алюмо-



Рис. 6. Положение точек аргиллитов и аргиллитоподобных глин различных литостратиграфических подразделений верхнего венда и нижнего кембрия осевой части Московской синеклизы (а) и полей состава глинистых пород того же интервала различных районов Восточно-Европейской платформы (б) на диаграмме (CaO + MgO)–SiO₂/10–(Na₂O + K₂O). (а): *1* – средние типы различных магматических пород (1 – архейские граниты, 2 – протерозойские граниты, 3 – позднеархейские андезиты, 4 – позднепротерозойские андезиты, 5 – позднеархейские известково-щелочные базальты, 6 – позднепротерозойские известково-щелочные базальты), все по (Condie, 1993). Римские цифры в кружках – поля состава, все по (Bavinton, 1981): I – гранитов; II – осадочных пород; III – базальтов; IV – ультраосновных пород. (б): 1 – верхний венд осевой зоны Московской синеклизы; 2 – верхний венд Балтийской моноклинали; 3 – верхний венд Шкаповско-Шиханской впадины; 5 – нижний кембрий центральной части Московской синеклизы; 6 – нижний кембрий Балтийской моноклинали. глинистых пород дазличных районов Восточно-Европейской синеклизы; 2 – верхний венд Шкаповско-Шиханской впадины; 5 – нижний кембрий центральной части Московской синеклизы; 6 – нижний кембрий Балтийской моноклинали. Глинистых пород различных районов Восточно-Европейской платформы: Остальные условные обозначения см. рис. 3.

силикокластики находились в областях относительно теплого (но не жаркого) климата, а с учетом погрешностей какая-либо тенденция изменения климатических обстановок на палеоводоразделах позднего венда—раннего кембрия, окружавших бассейн Московской синеклизы не устанавливается.

Интересно отметить, что корреляция между присущими глинистым породам разных литостратиграфических подразделений верхнего венда и нижнего кембрия величинами ГМ и СІА в заметной степени варьирует (рис. 9). Так, для аргиллитов плетеневской свиты коэффициент корреляции между названными параметрами составляет 0.47, для аргиллитов усть-пинежской свиты он несколько меньше — 0.30. Глинистые породы любимской свиты характеризуются величиной $r_{\rm ГМ-СІА} = 0.20$, а аргиллиты и аргиллитоподобные глины галичской свиты вообще демонстрируют отсутствие корреляции между рассматриваемыми нами индикаторами палеоклимата, что требует специального рассмотрения.

Некоторые литохимические характеристики тонкозернистых осадочных пород позволяют, как известно, оценить также *биопродуктивность* морских бассейнов геологического прошлого. Высокая биопродуктивность обычно предполагается для палеобассейнов, осадки которых обогащены органическим веществом (OB) (Planavsky et al.,

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

2010; Plewa et al., 2012; Yeasmin et al., 2017; и др.), так как морское OB, помимо C, N и P, содержит такие ключевые нутриенты, как K, Mg, Ca, Sr, Fe, Zn, Cu, Co, Cd, Mo и др. (Algeo, Ingall, 2007; Och, 2011; и др.). К наиболее известным индикаторам



Рис. 7. Положение точек глинистых пород различных литостратиграфических подразделений верхнего венда и нижнего кембрия осевой части Московской синеклизы на на диаграмме F1–F2. Условные обозначения см. рис. 3.



Рис. 8. Вариации средних величин ГМ (а) и СІА (б) в глинистых породах различных свит верхнего венда и нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы. Условные обозначения см. рис. 5.



Рис. 9. Корреляция величин ГМ и СІА в глинистых породах плетеневской (а), усть-пинежской (б), любимской (в) и галичской (г) свит. Условные обозначения см. рис. 3.

палеобиопродуктивности относятся Ва и Р. Содержание Р в большинстве осадочных пород тесно связано с количеством захороненного ОВ. Следовательно, его можно рассматривать как функцию биопродуктивности палеобассейна, однако использование такого индикатора имеет ряд ограничений (Jarvis et al., 1994; Piper, Perkins, 2004). В некоторых случаях даже существенно повышенное содержание Р в осадочных породах не обязательно является свидетельством высокой биопродуктивности палеобассейна, так как количество Р_{орг} контролируется также и окислительно-восстановительными обстановками в придонных слоях воды (Tribovillard et al., 2006). Фосфор тесно связан также с Fe (Planavsky et al., 2010), и некоторые исследователи полагают, что высокая концентрация Fe в водной массе может быть фактором, ограничивающим первичную продуктивность, а, следовательно, и темпы поступления OB в осадки (Mills et al., 2004). Считается (Papineau, 2010; Lenton et al., 2014; Laakso, Schrag, 2014; Horton, 2015), что в докембрии первичная продуктивность и скорости захоронения C_{opr} в осадках были весьма чувствительны к потоку фосфора с континентов, в моменты интенсивного выветривания магматических пород основного состава, входив-



Рис. 10. Вариации средних содержаний P₂O₅ (а) и средних величин EF_{P2O5} (б) в глинистых породах различных литостратиграфических подразделений верхнего венда и нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы. Условные обозначения см. рис. 3 и 5.

ших в состав крупных магматических провинций. Степень обогащения осадочных пород Р/коэффициент концентрации (Enrichment Factor, EF) может быть рассчитана по разным формулам. В данной работе мы используем следующее уравнение – EF = $= (P_2O_{505p}/Al_2O_{305p})/(P_2O_{5PAAS}/Al_2O_{3PAAS})$, т.е. рассчитываем коэффициент концентрации относительно PAAS (Taylor, McLennan, 1985).

Среднее содержания оксида фосфора в глинистых породах верхнего венда и нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы варьирует от 0.04 ± 0.02 (галичская свита) до $0.09 \pm$ ± 0.03 мас. % (плетеневская свита), что заметно меньше, чем содержание P_2O_5 в PAAS (0.16 мас. %). Какая-либо определенная тенденция изменения данного параметра снизу вверх по разрезу с учетом погрешностей практически не выражена (рис. 10а). Соответственно нет какого-либо изменения в разрезе и средних для свит величин EF_{P,Os} (рис. 10б). Максимальная величина EF_{P,Os}, характерная для аргиллитов лежской свиты (0.60), значительно ниже 1, что указывает на достаточно низкую биопродуктивность бассейна и в начале раннего кембрия. Еще ниже значения рассматриваемого параметра для глинистых пород верхнего венда (0.37-0.50), даже, несмотря на "массовое присутствие" в аргиллитах котлинского горизонта пленок органического вещества (Вендская..., 1985).

Средняя величина ЕF_{P205} для верхневендских аргиллитов Балтийской моноклинали (старорус-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

ская, василеостровская и воронковская свиты) составляет 0.84 ± 1.03 (минимум – 0.12, максимум – 5.69). Нижнекембрийские глинистые породы этой же структуры (ломоносовская и сиверская свиты) характеризуются несколько меньшими и средним значением коэффициента обогащения оксида фосфора (0.59 \pm 0.37) и максимальной величиной данного параметра (ЕF_{P,O₅} = 2.55). Глинистые породы верхнего венда Шкаповско-Шиханской впадины (байкибашевская, старопетровская, салиховская и карлинская свиты), напротив, демонстрируют более высокие $EF_{P_2O_5\,cpedhee}~(1.36\pm1.90)$ и $EF_{P_2O_5\,makcumym}$ (9.74). Распределение значений ЕF_{P2O5} в аргиллитах верхнего венда Беломорско-Кулойского плато более равномерное ($EF_{P,O_5 \text{ среднее}} - 0.79 \pm 0.57$), хотя разброс минимальных и максимальных величин данного параметра также значителен (0.13-3.13). Анализ этих данных показывает, что области осадконакопления, существовавшие в верхнем венде-нижнем кембрии в центральных и северных районах Восточно-Европейской платформы не характеризовались сколько-нибудь заметной биопродуктивностью. Несколько большей она была на востоке платформы в Шкаповско-Шиханской впалине.

Так как верхневендские отложения центральной, северной и восточной частей Восточно-Европейской платформы часто рассматриваются как "туфогенно-терригенные" образования (Лагутенкова, 1963; Аксенов, 1998; Гражданкин, 2003; Хераскова и др., 2005а, 2005б, 2006; и др.), то с учетом представлений о том, что диагностика вулканогенной примеси в осадочных породах, в том числе и "камуфлированной" пирокластики, является одной из наиболее актуальных задач литохимии (Юдович, Кетрис, 2000), мы считаем важным остановиться на данном вопросе несколько подробнее.

Для распознавания присутствия в осадочных породах вулканогенной примеси используются разнообразные литохимические приемы и подходы, дополняющие возможности традиционного петрографического метода. Так, считается, что на присутствие вулканогенной примеси в глинистых породах могут указывать содержания MgO > 3 и $(Na_2O + K_2O) > 8$ мас. %. Об этом же, возможно, говорит положительная корреляция между модулями ФМ и ТМ, ЖМ и ТМ, и отрицательная между модулями НКМ и ФМ. При положительной корреляции между ЖМ и ТМ, а также значениях $Na_2O/K_2O > 1$ в осадочных породах можно предполагать присутствие пирокластики основного или основного-среднего состава (Юдович, Кетрис, 2000). Высокие значения MgO/CaO, ЩМ, ТМ и ЖМ также дают основание думать, что в составе "внешне обычных осадочных пород" есть продукты вулканизма (Юдович, Кетрис, 2000, 2015; Диагностика..., 2012). Присутствие в породах эксгалятивных компонентов и полевошпатовой пирокластики можно реконструировать по соотношению (НМ + КМ) и ЖМ, а наличие пирокластики основного состава ведет к росту значений ТМ и ЖМ (Юдович и др., 2018).

Считается также, что значения $KM \ge 0.31$, (KM + HM) > 0.40 и AM > 0.27 могут указывать на присутствие в глинистых породах калиевого полевого шпата/кислой пирокластики (однако, следует помнить, что тонкорастертый калишпат в глинах часто есть следствие специфического выветривания в аридных обстановках, и отличить его от кислой пирокластики в таких ситуациях практически невозможно). В работе (Юдович и др., 1986) отмечено, что содержание в глинистых породах $Na_2O > 3$ мас. % указывает на наличие в них существенной доли кислых плагиоклазов. Значимая положительная корреляция в глинистых породах между K_2O и TiO₂, а также K_2O и MgO, возможно указывает на присутствие в них щелочно-базальтовой/основной пирокластики и продуктов их выветривания.

Ниже мы попытались использовать ряд из охарактеризованных критериев для анализа валового химического состава глинистых пород верхнего венда, лежской и галичской свит, которые макроскопически имеют облик "обычных осадочных пород" (рис. 11). Так, среднее содержание оксида магния в них варьирует от 2.17 ± 0.57 (любимская свита) до 2.60 (лежская свита) мас. %, что меньше

порогового значения (3 мас. %), разделяющего "обычные глинистые породы" (в PAAS содержание оксида магния составляет 2.20 мас. %) от тех, что возможно содержат примесь пирокластики. Собственно вулканические туфы кислого состава, присутствующие среди отложений усть-пинежской свиты, характеризуются содержанием MgO 1.76–1.95 мас. %. Среднее содержание Na₂O в аргиллитах верхнего венда варьирует от 1.10 ± 0.24 (плетеневская свита) до 1.26 ± 0.40 мас. % (устьпинежская свита). Вулканические туфы в разрезе усть-пинежской свиты имеют довольно изменчивое содержание оксида натрия (1.22–2.28 мас. %), но и оно заметно меньше, чем требуется для попадания их фигуративных точек в область "аномальных" для тонкозернистых обломочных пород содержаний Na₂O. В глинистых породах нижнего кембрия среднее содержание оксида натрия примерно в 2 раза ниже. Параметр $(Na_2O + K_2O)_{cpennee}$ в глинистых породах всего рассматриваемого нами интервала сопоставим с его величиной в PAAS (4.19-5.46 и 4.90), тогда как аномальными его значениями считаются те, что выше 8 мас. %. Средние величины ТМ для глинистых пород валдайской серии и нижнего кембрия варьируют в интервале от 0.044 до 0.056. В РААЅ этот параметр составляет 0.053. Для вулканических туфов в разрезах усть-пинежской свиты значения ТМ (0.050 и 0.043) статистически не отличаются от $TM_{cdenhee}$ (0.044 ± 0.007) для "обычных осадочных пород" ланного уровня. Наконец, средние для глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы значения K_2O/Al_2O_3 также заметно ниже (0.16-0.27), чем это необходимо для отнесения их к области аномальных значений (КМ более 0.31).

Все сказанное позволяет считать, что макроскопически "обычные аргиллиты и аргиллитоподобные глины", присутствующие в разрезах верхнего венда и нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы, не могут рассматриваться как породы с "камуфлированной" пирокластикой. Более того, по большинству литохимических параметров таковыми не являются (!!) и собственно вулканические туфы, образцы которых были отобраны из разреза усть-пинежской свиты в скв. Красавино 2. Такой же вывод сделан на основании результатов литохимических исследований и для верхневендских отложений Балтийской моноклинали – западного фланга Московской синеклизы (Котова, Подковыров, 2020; Подковыров, Котова, 2020).

выводы

Исследованная нами выборка глинистых пород верхнего венда, а также лежской и галичской свит нижнего кембрия центральной части Мос-

Рис. 11. Вариации средних содержаний MgO (a), Na₂O (б), (Na₂O + K₂O) (в) и средних значений индикаторных отношений TiO₂/Al₂O₃ (г) и K₂O/Al₂O₃ (д) в глинистых породах различных литостратиграфических подразделений верхнего венда и нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы (серым фоном показаны области "аномальных" содержаний и значений тех или иных параметров, объяснение см. в тексте). Условные обозначения см. рис. 3 и 5.

ковской синеклизы по присущим им значениям

 $(K_2O + Na_2O)/Al_2O_3$ и $(Fe_2O_3^* + MgO)/SiO_2$ принадлежит преимущественно к смектитовым с примесью каолинита и иллита и хлорит-смектитиллитовым глинам и по своему валовому химическому составу представляется весьма однородной. Ассоциирующие с ними в разрезах усть-пинежской свиты вулканические туфы характеризуются значениями $(Fe_2O_3^* + MgO)/SiO_2 < 0.01$, что отличает

чениями (Fe₂O₃^{*} + MgO)/SiO₂ < 0.01, что отличает их от состава основной массы "обычных" глинистых пород. Вывод об однородном составе глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия подтверждается и положением точек аргиллитов и аргиллитоподобных глин на классификационной диаграмме K/Al-Mg/Al.

Характерные для глинистых пород значения K_2O/Na_2O и SiO₂/Al₂O₃ указывают на незатронутость их процессами постседиментационного К-метасоматоза и окремнения, обычно так или иначе трансформирующими химический состав обломочных пород осадочных последовательностей докембрия. Средние значения SiO₂/Al₂O₃ с учетом погрешностей в глинистых породах любимско-галичского интервала несколько больше, чем в аргиллитах плетеневско-усть-пинежского интервала. Средние величины K_2O/Na_2O значимо выше в глинистых породах нижнего кембрия.

В составе отложений верхнего венда и нижнего кембрия осевой части Московской синеклизы присутствуют как петрогенные (аргиллиты устьпинежской свиты), так и литогенные глинистые породы, или породы с существенной долей осадочного материала, прошедшего более одного седиментационного цикла (аргиллиты и аргиллитоподобные глины плетеневской, любимской и галичской свит).

Нормированное на PAAS распределение основных породообразующих оксидов в глинистых породах нижних уровней разреза центральной части Московской синеклизы сходно, отличаясь по большей мере только характером вариаций содержания оксида фосфора: в породах верхнего венда оно как выше, так и ниже, чем в PAAS, в аргиллитах нижнего кембрия, как правило, ниже.

Источниками тонкой алюмосиликокластики для глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия осевой зоны Московской синеклизы являлись как породы кристаллического фундамента



Восточно-Европейской платформы, так и подстилающие их осадочные и метаосадочные породы. При этом на протяжении названного интервала времени состав или соотношение указанных пород на палеоводосборах, по-видимому, несколько менялись.

Значительное перекрытие полей глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия осевой зоны Московской синеклизы, Балтийской моноклинали, северо-запада Мезенской синеклизы и Шкаповско-Шиханской впадины на диаграмме (CaO + MgO)-SiO₂/10- $(Na_2O + K_2O)$ предполагает, что состав палеоводосборов-источников тонкой алюмосиликокластики для существовавших в это время на территории Восточно-Европейской платформы осадочных бассейнов был достаточно сходен.

Исходя из присущих глинистым породам верхнего венда, лежской и галичской свит средних значений СІА можно считать, что источники тонкой алюмосиликокластики для них располагались в областях относительно теплого климата. Значимые изменения климатических обстановок на палеоводоразделах позднего венда—раннего кембрия, окружавших бассейн Московской синеклизы нами не установлены.

Анализ средних для глинистых пород разных свит значений индикаторов палеопродуктивности показал, что области осадконакопления, существовавшие в верхнем венде—нижнем кембрии в центральных и северных районах Восточно-Европейской платформы не характеризовались сколько-нибудь заметной биопродуктивностью. Несколько выше она была, по всей видимости, только на востоке платформы в Шкаповско-Шиханской впадине, граничившей с Мезенским предгорным бассейном.

Рассчитанные нами средние для свит верхнего венда-нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы значения ряда индикаторов присутствия в глинистых породах "камуфлированной" пирокластики дают основание думать, что слагающие основную их часть аргиллиты и аргиллитоподобные глины не содержат скольконибудь значимого ее количества.

Авторы искренне признательны Н.С. Глушковой, подготовившей иллюстрации к данной статье.

Исследования проведены в рамках госзадания ИГГД РАН и ГИН РАН. Изучение "камуфлированной" пирокластики выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-17-00099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аксенов Е.М. (1998) История геологического развития Восточно-Европейской платформы в позднем протерозое. Дис. ... докт. геол.-мин. наук. СПб.: ИГГД РАН, 106 с. Аксенов Е.М., Волкова С.А. (1969) Вулканогенно-осадочные горизонты редкинской свиты валдайской серии. *ДАН СССР*. **188**(3), 635-638.

Бискэ Ю.С. (2019) *Геология России*. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета, 228 с.

Вендская система. Историко-геологическое и палеонтологическое обоснование. Т. 2. Стратиграфия и геологические процессы (1985) / Под ред. Соколова Б.С., Федонкина М.А. М.: Наука, 238 с.

Гарецкий Р.Г., Нагорный М.А. (2006) Главные этапы развития Московской синеклизы. *Літасфера*. (2), 14-24.

Горохов И.М., Фелицын С.Б., Турченко Т.Л., Мельников Н.Н., Кутявин Э.П. (2005) Минералогическое, геохимическое и изотопно-геохронологическое исследование верхневендских аргиллитов Московской синеклизы. Стратиграфия. Геологическая корреляция. **13**(5), 21-41.

Государственная геологическая карта Российской Федерации (2016). Масштаб 1 : 1000000 (третье поколение). Лист О-37 (Ярославль). Объяснительная записка. СПб.: МПР РФ, ФГУП "ВСЕГЕИ" 356 с.

Гражданкин Д.В. (2003) Строение и условия осадконакопления вендского комплекса в Юго-Восточном Беломорье. *Стратиграфия. Геологическая корреляция.* **11**(4), 3-23.

Гражданкин Д.В. (2012) Хроностратиграфия верхнего венда (на примере разрезов северо-восточной окраины Восточно-Европейской платформы и западного склона Среднего Урала). Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 32 с.

Гражданкин Д.В., Подковыров В.Н., Маслов А.В. (2005) Палеоклиматические обстановки формирования верхневендских отложений Беломорско-Кулойского плато (Юго-Восточное Беломорье). Литология и полезные ископаемые. (3), 267-280.

Диагностика вулканогенных продуктов в осадочных толщах (2012) Сыктывкар: Геопринт, 204 с.

Коссовская А.Г. (1975) Генетические типы цеолитов стратифицированных формаций. Литология и полезные ископаемые. (2), 23-44.

Котова Л.Н., Подковыров В.Н. (2020) Литохимический состав базальных отложений Московской синеклизы. Фундаментальные проблемы изучения вулканогенно-осадочных, терригенных и карбонатных комплексов. Материалы всероссийского литологического совещания, посвященного памяти А.Г. Коссовской и И.В. Хворовой. М.: ГЕОС, 100-103.

Кузьменко Ю.Т., Бурзин М.Б. (1996) Стратиграфическая схема вендских отложений Московской синеклизы. Объяснительная записка. М. 46 с.

Кузьменко Ю.Т., Куклинский А.Я., Пименов Ю.Т. (1994) Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности верхнего протерозоя г. Москвы. *Литолосия и полезные ископаемые.* (1), 100-118.

Лагутенкова Н.С. (1963) Следы вулканической деятельности в отложениях верхнебавлинской серии Пермской области и Башкирской АССР. *ДАН СССР*. **150**(6), 1352-1355.

Маслов А.В. (2005) Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 289 с. Маслов А.В., Гражданкин Д.В., Подковыров В.Н., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П. (2008а) Состав питающих провинций и особенности геологической истории поздневендского Мезенского бассейна. Литология и полезные ископаемые. (3), 290-312.

Маслов А.В., Ишерская М.В., Ронкин Ю.Л., Крупенин М.Т., Горбунова Н.П., Гуляева Т.Я., Лепихина О.П., Попова О.Ю., Ятлук Г.М. (2006б) Условия формирования вендских отложений Шкаповско-Шиханской впадины по данным изучения литогеохимических особенностей аргиллитов. Литология и полезные ископаемые. (3), 279-300.

Маслов А.В., Мельничук О.Ю., Мизенс Г.А., Титов Ю.В., Червяковская М.В. (2020) Реконструкция состава пород питающих провинций. Статья 2. Лито- и изотопно-геохимические подходы и методы. *Литосфера*. **20**(1), 40-62.

Маслов А.В., Мизенс Г.А., Подковыров В.Н., Гареев Э.З., Сорокин А.А., Смирнова Ю.Н., Сокур Т.М. (2013) Синорогенные псаммиты: основные черты литохимии. *Литология и полезные ископаемые*. (1), 70-96.

Маслов А.В., Мизенс Г.А., Подковыров В.Н., Ножкин А.Д., Сокур Т.М., Малиновский А.И., Сорокин А.А., Смирнова Ю.Н., Гареев Э.З., Дмитриева Н.В., Крупенин М.Т., Летникова Е.Ф. (2015) Синорогенные глинистые породы: особенности валового химического состава и палеотектоника. *Геохимия*. (6), 512-538.

Maslov A.V., Mizens G.A., Podkovyrov V.N., Nozhkin A.D., Sokur T.M., Malinovskii A.I., Sorokin A.A., Smirnova Yu.N., Gareev E.Z., Dmitrieva N.V., Krupenin M.T., Letnikova E.F. (2015) Synorogenic clay rocks: Specifics of bulk composition and paleotectonics. *Geochem. Int.* **53**(6), 510-533.

Маслов А.В., Ножкин А.Д., Подковыров В.Н., Летникова Е.Ф., Туркина О.М., Гражданкин Д.В., Дмитриева Н.В., Ишерская М.В., Крупенин М.Т., Ронкин Ю.Л., Гареев Э.З., Вещева С.В., Лепихина О.П. (2008в) Геохимия тонкозернистых терригенных пород верхнего докембрия Северной Евразии. Екатеринбург: УрО РАН, 274 с.

Маслов А.В., Ножкин А.Д., Подковыров В.Н., Летникова Е.Ф., Туркина О.М., Ронкин Ю.Л., Крупенин М.Т., Дмитриева Н.В., Гареев Э.З., Лепихина О.П., Попова О.Ю. (2008б) Тонкозернистые алюмосиликокластические породы рифея Южного Урала, Учуро-Майского региона и Енисейского кряжа: основные литогеохимические характеристики. *Геохимия*. (11), 1187-1215.

Maslov A.V., Nozhkin A.D., Podkovyrov V.N., Letnikova E.F., Turkina O.M., Ronkin Yu.L., Dmitrieva N.V., Gareev E.Z., Lepikhina O.P., Popova O.Yu. (2008) Riphean fine-grained aluminosilicate clastic rocks in the Southern Urals, Uchur-Maya area, and the Yenisei Kryazh: Principal litho-geochemical characteristics. *Geochem. Int.* **46**(11), 1117-1125.

Маслов А.В., Подковыров В.Н. (2013) Верхневендская нескладчатая моласса северо-восточной, восточной и юго-западной периферии Восточно-Европейской платформы: основные черты литогеохимии. *Геохимия*. (1), 50-71.

Maslov A.V., Podkovyrov V. P. (2013) Late Vendian unfolded Molasse in the northeastern, eastern, and southwestern peripheries of the east European platform: Distinctive lithogeochemical features. *Geochem. Int.* **51**(1), 44-64.

Маслов А.В., Подковыров В.Н. (2020) Синрифтовые осадочные ассоциации (несколько литохимических этюдов). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 172 с. Маслов А.В., Подковыров В.Н., Гареев Э.З., Граунов О.В. (2016) Изменения палеоклимата в позднем докембрии (по данным изучения верхнедокембрийского разреза Южного Урала). Литология и полезные ископаемые. (2), 129-149.

Маслов А.В., Подковыров В.Н., Гареев Э.З., Ронкин Ю.Л. (2014) К вопросу о вкладе гренвильских событий в формирование наиболее полных осадочных последовательностей рифея Северной Евразии. Стратиграфия. Геологическая корреляция. **22**(2), 46-61.

Маслов А.В., Подковыров В.Н., Гражданкин Д.В., Колесников А.В. (2018а) Верхний венд востока, северовостока и севера Восточно-Европейской платформы: процессы осадконакопления и эволюция биоты. Лиmoсфера. **18**(4), 520-542.

Маслов А.В., Подковыров В.Н., Ронкин Ю.Л., Крупенин М.Т., Гареев Э.З., Горожанин В.М. (2006а) Долговременные вариации состава верхней коры по данным изучения геохимических особенностей глинистых пород позднего докембрия западного склона Южного Урала и Учуро-Майского региона. Стратиграфия. Геологическая корреляция. 14(2), 26-51.

Маслов А.В., Школьник С.И., Летникова Е.Ф., Вишневская И.А., Иванов А.В., Страховенко В.Д., Черкашина Т.Ю. (2018б) Ограничения и возможности литогеохимических и изотопных методов при изучении осадочных толщ. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 382 с.

Ножкин А.Д., Маслов А.В., Подковыров В.Н., Туркина О.М., Летникова Е.Ф., Ронкин Ю.Л., Крупенин М.Т., Дмитриева Н.В., Гареев Э.З., Лепихина О.П. (2009) Геохимические особенности терригенных пород рифея Южного Урала и Сибири и вариации зрелости континентальной коры. *Геология и геофизика*. **50**(2), 95-114.

Пиррус Э.А. (1980) Глинистые минералы в вендских и кембрийских породах и их значение для палеогеографии и стратиграфии. Палеогеография и литология венда и кембрия запада Восточно-Европейской платформы. М.: Наука, 97-113.

Подковыров В.Н., Гражданкин Д.В., Маслов А.В. (2011) Литогеохимия тонкозернистых обломочных пород венда южной части Вычегодского прогиба. Литология и полезные ископаемые. (5), 484-504.

Подковыров В.Н., Котова Л.Н. (2020) Литогеохимия и условия формирования отложений верхнего венда и нижнего кембрия северо-запада Балтийской моноклинали. *Вестник СПбГУ. Науки о Земле.* **65**(3), 600-620.

Подковыров В.Н., Маслов А.В., Кузнецов А.Б., Ершова В.Б. (2017) Литостратиграфия и геохимия отложений верхнего венда—нижнего кембрия северо-востока Балтийской моноклинали. *Стратиграфия. Геологическая корреляция.* **25**(1), 3-23.

Солонцов Л.Ф., Аксенов Е.М. (1970) О стратиграфии валдайской серии Восточно-Европейской платформы. Известия вузов. Геология и разведка. (6), 3-13.

Сочава А.В. (1996) Петрохимия вендских терригенных отложений Русской платформы и ее складчатого обрамления. Палеогеография венда—раннего палеозоя (ПВРП-96). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 146-149.

Сочава А.В., Коренчук Л.В., Пиррус Э.А., Фелицын С.Б. (1992) Геохимия верхневендских отложений Русской платформы. *Литология и полезные ископаемые*. (2), 71-89. Сочава А.В., Подковыров В.Н. (1992) Изменения состава карбонатных пород и таксонометрического разно-

образия строматолитов на протяжении позднего докембрия. Литология и полезные ископаемые. (6), 119-123.

Сочава А.В., Подковыров В.Н., Фелицын С.Б. (1994) Позднедокембрийский этап эволюции состава терригенных пород. *Стратиграфия*. *Геологическая корреляция*. (2), 3-21.

Хераскова Т.Н., Андреева Н.К., Воронцов А.К., Кагарманян Н.А. (2005а) История развития и геодинамика осадочного бассейна Московской синеклизы в позднем венде. *Литосфера*. (1), 16-40.

Хераскова Т.Н., Андреева Н.К., Воронцов А.К., Кагарманян Н.А. (20056) Развитие осадочного бассейна Московской синеклизы в раннем палеозое. *Литология* и полезные ископаемые. (2), 172-191.

Хераскова Т.Н., Волож Ю.А., Заможняя Н.Г., Каплан С.А., Сулейманов А.К. (2006) Строение и история развития западной части Восточно-Европейской платформы в рифее—палеозое по данным геотрансекта EB-1 (Лодейное Поле — Воронеж). Литосфера. (2), 65-94.

Чистякова А.В., Веселовский Р.В., Семёнова Д.В., Ковач В.П., Адамская Е.В., Фетисова А.М. (2020) Стратиграфическая корреляция пермо-триасовых разрезов Московской синеклизы: первые результаты U–Pb-датирования обломочного циркона. ДАН. Науки о Земле. **492**(1), 23-28.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2000) *Основы литохимии*. СПб.: Наука, 479 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2015) *Геохимические и ми*нералогические индикаторы вулканогенных продуктов в осадочных толщах. М.; Берлин: Директ-Медиа, 724 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2018) Геохимия титана. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 432 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Шулепова А.Н., Лавренко Н.С. (1986) Геохимическая диагностика вулканогенного материала в черносланцевых отложениях Лемвинской зоны Урала. *Геохимия*. (10), 1464-1476.

Algeo T.J., Ingall E. (2007) Sedimentary C_{org}/P ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric pO₂. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **256**, 130-155.

Bavinton O.A. (1981) The nature of sulfidic metasediments at Kambalda and their broad relationships with associated ultramafic rocks and nickel ores. *Econ. Geol.* **76**(6), 1606-1628.

Bolnar R., Kamber B.S., Moorbath S., Whitehouse M.J., Collerson K.D. (2005) Chemical characterization of earth's most ancient clastic metasediments from the Isua Greenstone Belt, southern West Greenland. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **69**, 1555-1573.

Condie K.C. (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.* 104(1-4), 1-37.

Cox R., Lowe D.R., Cullers R.L. (1995) The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **59**, 2919-2940.

Horton F. (2015) Did phosphorus derived from the weathering of large igneous provinces fertilize the Neoproterozoic ocean? *Geochem. Geophys. Geosyst.* **16**, 1723-1738. Jarvis I., Burnett W.C., Nathan Y., Almbaydin F.S.M., Attia A.K.M., Castro L.N., Flicoteaux R., Hilmy M.E., Husain V., Qutawnah A.A., Serjani A., Zanin Y.N. (1994) Phosphorite geochemistry: state of the art and environmental concerns. *Eclogae Geol. Helv.* **87**, 643-700.

Laakso T.A., Schrag D.P. (2014) Regulation of atmospheric oxygen during the Proterozoic. *Earth Planet. Sci. Lett.* **388**, 81-91.

Lenton T.M., Boyle R.A., Poulton S.W., Shields-Zhou G.A., Butterfield N.J. (2014) Co-evolution of eukaryotes and ocean oxygenation in the Neoproterozoic era. *Nature Geosci.* **7**, 257-265.

Mills M.M., Ridame C., Davey M., La Roche J., Geider R.J. (2004) Iron and phosporus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic. *Nature*. **429**, 292-294.

Nesbitt H.W., Young G.M. (1982) Early Proterozoic climates and plate motions inferred from majorelement chemistry of lutites. *Nature*. **299**, 715-717.

Och L.M. (2011) Biogeochemical cycling through the Neoproterozoic-Cambrian transition in China: an integrated study of redox-sensitive elements. Ph.D. Thesis: University College London, 266 p.

Papineau D. (2010) Global biogeochemical changes at both ends of the Proterozoic: Insights from phosphorites. *Astrobiology*. **10**, 165-181.

Piper D.Z., Perkins R.B. (2004) A modern vs. Permian black shale – the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. *Chem. Geol.* **206**, 177-197.

Planavsky N.J., Rouxel O., Bekker A., Lalonde S.V., Konhauser K.O., Reinhard C.T., Lyons T.W. (2010) The evolution of the marine phosphate reservoir. *Nature*. **467**, 1088-1090.

Plewa K., Meggers H., Kuhlmann H., Freudenthal T., Zabel M., Kasten S. (2012) Geochemical distribution patterns as indicators for productivity and terrigenous input off NW Africa. *Deep-Sea Res. Part I.* **66**, 51-66.

Roser B.P., Korsch R.J. (1988) Provenance signatures of sandstone–mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data. *Chem. Geol.* 67(1-2), 119-139.

Sochava A.V., Podkovyrov V.N. (1995) The compositional evolution of Meso- and Neoproterozoic carbonate rocks. *Precam. Research.* **73**, 283-289.

Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) The Continental Crust: Its Composition and Evolution: An Examination Of The Geochemical Record Preserved In Sedimentary Rocks. Oxford: Blackwell, 312 p.

Tribovillard N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chem. Geol.* **232**, 12-32.

Turgeon S., Brumsack H.-J. (2006) Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche basin of central Italy. *Chem. Geol.* **234**, 321-339.

Yeasmin R., Chen D., Fu Y., Wang J., Guo Z., Guo C. (2017) Climatic-oceanic forcing on the organic accumulation across the shelf during the Early Cambrian (Age 2 through 3) in the mid-upper Yangtze Block, NE Guizhou, South China. *J. Asian Earth Sci.* **134**, 365-386.
ИНФОРМАТИВНОСТЬ ФЕНАНТРЕНОВЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЗРЕЛОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОЗДНЕМ МЕЗОКАТАГЕНЕЗЕ И АПОКАТАГЕНЕЗЕ (НА ПРИМЕРЕ СВЕРХГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЫ СРЕДНЕВИЛЮЙСКАЯ-27, ВОСТОЧНАЯ СИБИРЬ)

© 2022 г. К. В. Долженко^{а, *}, А. Н. Фомин^{а, b, **}

^аИнститут нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, пр. Ак. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия ^bНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: DolzhenkoKV@ipgg.sbras.ru **e-mail: FominAN@ipgg.sbras.ru Поступила в редакцию 19.02.2021 г. После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Одним из распространенных способов определения уровня зрелости по ароматическим соединениям являются индексы, основанные на изменении относительных содержаний фенантрена и его метилзамещенных производных. На основании изучения этих соединений в террагенном органическом веществе (OB) по материалам сверхглубокой скв. Средневилюйская-27 был рассмотрен набор соотношений, применяемых повсеместно в отечественной и зарубежной практике (МФИ, MPI-1, MPI-1mod., PP-1, ФИ). Получены уравнения расчета синтетических значений отражательной способности витринита по фенантреновым индексам зрелости в мезо- и апокатагенезе. Показаны особенности изменения относительных содержаний фенантрена и его метилзамещенных производных в жестких термобарических условиях: более устойчивое поведение 2-, 3- и 1-метилфенантрена и менее стабильное 9-метилфенанрена. Продемонстрирован широкий разброс относительных содержаний собственно фенантрена в апокатагенезе и влияние этого фактора на ухудшение показателей зрелости фенантреновых отношений. Показана необходимость подбора уравнений для разных углеводородных систем и поиска границы перехода положительной корреляции фенантреновых индексов от отражательной способности витринита к отрицательной. Проведено сравнение полученных результатов с классическими представлениями.

Ключевые слова: катагенез, отражательная способность витринита, фенантрены, сверхглубокая скважина, Вилюйская синеклиза

DOI: 10.31857/S001675252201006X

Представленная работа является продолжением цикла исследований по изучению рассеянного органического вещества (РОВ) террагенного генезиса и изменений, происходящих в нем, в конце мезо- и в апокатагенезе на примере материалов скв. Средневилюйская-27 (Вилюйская синеклиза, Восточная Сибирь). Ранее комплексом геохимических методов была изучена алифатическая фракция битумоидов. Полученные результаты позволили опубликовать ряд работ (Каширцев и др., 2016, 2017; Долженко и др., 2019; Конторович и др., 2020) и дополнить наши знания о превращениях битумоидов в жестких термобарических условиях больших глубин. В ходе этих исследований было установлено, что в глубинном мезокатагенезе и апокатагенезе биомаркерные показатели теряют информативность для диагностики уровня зрелости OB и его генетической природы. Изучение ароматической фракции позволит продолжить этот цикл исследований и подойти к вопросу оценки уровня преобразованности OB в глубокопогруженных горизонтах на основании биомаркерных соотношений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Фактическим материалом послужили 70 образцов керна из сверхглубокой скважины Средневилюйская-27 в диапазоне глубин от 3370 м до 6458 м. По этим породам было выполнено 56 замеров отражательной способности витринита (R_{vt}° , %) и 70 анализов ароматической фракции битумоидов. Органическое вещество экстрагировалось из породы хлороформом. Асфальтены оса-

ждались петролейным эфиром. Мальтеновая часть разделялась на фракции в хроматографических колонках. Фракции ароматических УВ исследовались методом хромато-масс-спектрометрии на системе, состоящей из газового хроматографа 6890 и масс-селективного детектора Agilent 5973N. Замеры отражательной способности проводились на микроскопе-спектрофотометре МСФП-2. При решении задач по построению зависимостей фенантреновых индексов от уровня зрелости (в эквиваленте отражательной способности витринита) за основу были взяты стандартные решения, предлагаемые программой Excel (MS Office), в которые вносились изменения коэффициентов функции (угол наклона, смещение, кривизна) для достижения наибольшего коэффициента корреляции расчетных значений с фактическими показателями R[°]_{vt}. Для оценки качества полученных моделей использовался регрессионный анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В большинстве своем ароматические соединения в нефтях и битумоидах являются продуктами диагенетических преврашений. процессов шиклизации и дегидрирования, и потому не являются в широком смысле биометками исходного органического материала. Одними из наиболее важных для геохимии характеристик ароматических соединений являются большая термодинамическая устойчивость, энергетически выгодная структура сопряженных двойных связей (ароматическое кольцо) и склонность к реакциям замещения. Эти черты позволяют оценить степень преобразованности ОВ и вмещающих пород в области действия высоких температур, где насыщенные УВбиомаркеры (углеводороды-биомаркеры) подвергаются сильной деструкции и перестают быть информативными. Среди соединений, часто используемых в качестве возможных индикаторов зрелости, были рассмотрены фенантрены (Р + МР), моноароматические (MAS) и триароматические (TAS) стероиды, дибензтиофены (DBT; 1-4MDBT). На основании их процентных содержаний на сумму указанных классов соединений было установлено, что относительные содержания фенантренов резко снижаются, приблизительно в половину от исходного (на сумму ранее указанных ароматических), при достижении конца апокатагенеза. Для моно- и триароматических стероидов они напротив увеличиваются от первых процентов до 6-8 и 10-15, соответственно, и здесь можно предположить влияние процессов ароматизации циклоалканов на основании уменьшения содержаний стеранов на аналогичных глубинах (отмечено в работе (Конторович и др., 2020)). Установлено, что соотношение триароматических стероидов (TA(I)/TA(I+II), варианта C_{20-21} -TAS/(C_{26-28} (S + + R)-TAS + C₂₀₋₂₁-TAS) (Peters et al., 2005)) и монои триароматических стероидов (TA/(MA + TA), варианта C₂₈-TAS/(C₂₉-MAS + C₂₈-TAS) (Peters et al., 2005)) в апокатагенезе ($R_{vt}^{\circ} > 2.0\%$), показывает общий "коридор" с ростом отражательной способности витринита, но большой разброс (дисперсия) сильно ухудшает его информативность (рис. 1). Не все из рассмотренных соединений имеют выраженную реакцию на условия больших глубин. Так, в апокатагенезе пока не установлено четкой зависимости между дибензтиофенами и определениями уровня зрелости по витриниту.

Исходя из данной выше общей оценки рассмотренных соединений наибольшее внимание было уделено фенантреновым показателям зрелости, т. к. они демонстрируют высокую степень корреляции с отражательной способностью витринита даже в условиях позднего апокатагенеза (будет показано далее) и имеют выраженные и легко интерпретируемые пики на протяжении всего исследуемого интервала (рис. 2). По отношению к фенантренам в опубликованной литературе предлагаются различные варианты образования ароматических молекул из биологических предшественников. В работе (Петров, 1984) в качестве источников предложены стероиды. Авторы рукописи (Конторович и др., 2004) рассматривают пути образования через алкилирование низших ароматических УВ и дегидрирование стероидов и терпеноидов. В статье (Каширцев и др., 2018) проведено обобщение механизмов, предложенных зарубежными исследователями, где в качестве прекурсоров предполагаются трициклические терпеноиды с изопреноидной цепью, тетрахиманол, изоарборинол и абиетиновая кислота. Также фенантренам в качестве индикаторов уровня зрелости ОВ уделяется внимание как в зарубежной, так и в отечественной литературе (Radke et al., 1982a,b; Alexander et al., 1986; Cassani et al., 1988; Peters et al., 2005; Szczerba, Rospondek, 2010; Петров, 1984; Конторович и др., 2004; Каширцев и др., 2018).

В ходе работы в образцах битумоидов были рассмотрены относительные содержания фенантрена и его метилзамещенных производных (Р – фенантрен, МР – метилфенантрены: 1-МР, 2-МР, 3-МР, 9-МР). В литературных источниках, а также в сборнике Biomarker Guide vol.2 (Peters et al., 2005), предлагается ряд коэффициентов, рассчитываемых по указанным соединениям:

1. МФИ = (2-МР + 3-МР)/(1-МР + 9-МР) (Петров, 1984);

2. MPI-1 = 1.5(2-MP + 3-MP)/(P + 1-MP + 9-MP)(Radke et al., 1982a,b);

3. MPI-1mod. = 1.89(2-MP + 3-MP)/(P + 1.26(1-MP + 9-MP)) (Cassani et al., 1988);

4. PP-1 = 1-MP/(2-MP + 3-MP) (Alexander et al., 1986);

5. ФИ = 2-МР/Р (Конторович и др., 2004).



Рис. 1. Зависимости соотношений триароматических стероидов (TA(I)/TA(I + II)) и моно- и триароматических стероидов (TA/(MA + TA)) от отражательной способности витринита (R_{vt}° , %).

Среди ограничений показателей 1-4, авторы сборника "The Biomarker Guide" указывают следующее: коэффициент необходимо калибровать для каждой УВ системы; образцы разного уровня зрелости могут показывать одно и то же значение, так как по наблюдениям авторов имеют место положительная корреляция от показателя R_{vt}° в зоне активной генерации УВ (альфа-структуры (положения 1- и 9-) с ростом температуры переходят в бэта (2- и 3-)) и отрицательная при спаде интенсивности процессов новообразования (обусловлена деструкцией) (также отмечено в работе (Петров, 1984)); наличие карбонатных пород завышает данные показатели, что требует дополнительной калибровки; влияние процессов миграции. Показатель 5 был получен на основании изучения образцов битумоидов разнофациальных юрских пород Западной Сибири и показал линейную зависимость от отражательной способности витринита в диапазоне от 0.55 до 0.85% R_{vt}° . На рис. 3 показано соблюдение описанных выше прямой и обратной зависимости (или наоборот в

случае инвертирования гомологов в числителе и

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

знаменателе) изменения отношений метилзамещенных производных и собственно фенантрена

от R_{vt}° в мезо- и апокатагенезе. Построенные графики зависимости изменения фенантреновых отношений от уровня зрелости почти во всех случаях показали высокую степень корреляции в области мезокатагенеза. Исключением стал MPI-1mod., для которого не было установлено зависимости во всем изученном интервале. Помимо этого, для трёх показателей (МФИ, PP-1, MPI-1) наблюдается смена корреляции при одной и той же степени преобразованности.

Очевидно, что соотношения, в которых при расчетах не используется собственно фенантрен имеют более высокую степень корреляции с отражательной способностью витринита в области апокатагенеза, помимо этого, индексы, основанные на разных комбинациях описываемых соединений, показывают различную дисперсию от общего тренда. Высокий разброс относительных содержаний фенантрена с началом апокатагенеза можно заметить и на масс-фрагментограммах (рис. 2). Отсюда вытекает, что в зависимости от положения метильной группы производные ме-



Рис. 2. Масс-фрагментограммы фенантрена (*m*/*z* 178) и его метил-замещенных производных (*m*/*z* 192) в мезо- (слева) и апокатагенезе (справа).

тилфенантрена имеют различную стабильность с нарастанием температуры и давления. В свою очередь, относительные содержания фенантрена в образцах битумоидов с большой вероятностью контролируются не столько уровнем зрелости, сколько комбинацией других факторов. Объяснение данному явлению представлено в работе (Szczerba, Rospondek, 2010), где проводилось сравнение модельных данных по термодинамической стабильности и кинетике реакций деструкции и новообразования метилфенантренов как с собственными фактическими материалами, так и с опубликованными данными соотношения этих соединений в органическом веществе III-го типа (террагенного). Как отмечалось выше, из работ (Radke и Welte 1983; Peters et al., 2005; Петров,



Рис. 3. Зависимости изменения фенантреновых показателей зрелости от отражательной способности витринита (R_{vt}°) .



Рис. 4. Зависимость отношения фенантрена и его метилзамещенных производных МРІ-1 от отражательной способ-

ности витринита $(\mathbf{R}_{vt}^{\circ})$ в зоне мезокатагенеза по данным различных авторов (по (Szczerba, Rospondek, 2010)). Условные обозначения: *I* – Radke et al. (1982a); *2* – тренд изменения MPI-1 по Radke и Welte (1983); *3*, *4* – Radke et al. (1982b) и линия тренда; *5*, *6* – Szczerba, Rospondek, (2010) и линия тренда; *7*, *8* – в скв. Средневилюйская-27 и линия тренда.

1984) известно, что имеют место положительная корреляция от показателя R_{vt}° в зоне активной генерации УВ и отрицательная при спаде интенсивности процессов новообразования (для отношений вида MPI-1 и МФИ). В связи с этим авторы предприняли попытку оценить термодинамическую устойчивость каждого соединения и сопоставить полученные результаты с известными индексами. Во-первых, им не удалось обнаружить саму смену направления корреляции в диапазоне R_{vt}° , от 0.6 до 2.0 (рис. 4; по (Peters et al., 2005) она приурочена к $1.35\% R_{vt}^{\circ}$), и, по их мнению, существует вероятность того, что изначальная коллекция Radke M. являлась непредставительной. В качестве возможных причин такого смещения Szczerba M. и Rospondek M.J. выделяют: каталитическую способность матрицы вмещающих пород, особенно влияющую на показатель при низких значениях содержаний органического углерода в породе; последствия миграционных процессов; использование Р (в пределах мезокатагенеза авторы статьи получили коэффициент детерминации от $R_{vt}^{\circ} - R^2 = = 0.2$) и 9-МР при расчетах. На основании фактического материала из скв. Средневилюйская-27 нам тоже не удалось проследить смену корреляции в предложенном диапазоне, она установлена в области апокатагенеза при значениях R[°]_{vt} около

2.3% (рис. 3). Во-вторых, на основании моделирования термодинамического равновесия метилзамещенных производных фенантрена отмечено, что нет единой реакции, определяющей превращения этих молекул, что также указывает на необходимость подбора правила пересчета для различных осадочных бассейнов. Поэтому обычно применяемый индекс зрелости MPI-1, составленный на основе пяти переменных, скорее отражает не столько термодинамический контроль зрелости, а является молекулярным выражением сложных процессов в природе. Оценка свободной энергии Гиббса изомеров метилфенантрена показала, что наиболее стабильными являются 2- и 3-MP, а затем 9- и 1-MP. Авторами статьи показано, что 9-метилфенантрен имеет тенденцию к деметилированию с гораздо более высокими скоростями, чем другие изомеры, но только при наличии подходящих акцепторов метила. На основании наблюдения поведения этих соединений в процессе постепенного катагенеза в пермско-карбоновых породах Вилюйской синеклизы установлено, что наиболее устойчиво себя ведут 2-, 3- и 1-МР, а изменение содержания 9-МР не так значительно, но отличается, что соответствует материалам, изложенным в статье. Отсюда совершенно логичен разброс степени корреляции для разных индексов (рис. 3). Стоит отметить, что для материалов, представленных в настоящей работе, предполага-

Показатель	Интерва	л, % R _{vt}
	0.5-1.75	2.6–5.0
МФИ	$R^{\circ}_{(M\Phi H)} = 1.18(M\Phi H)^{0.28}$	$R^{\circ}_{(M\Phi H)} = 4(M\Phi H)^{-0.3}$
PP-1	$R^{\circ}_{(PP-1)} = (PP-1)^{-0.25}$	$R^{\circ}_{(PP-1)} = 4.75(PP-1)^{0.23}$

Таблица 1. Уравнения расчета отражательной способности витринита на основании изменении фенантреновых соотношений

емой точке перегиба соответствует граница мезои апокатагенеза, где, как было показано ранее (Каширцев и др., 2016, 2017; Долженко и др., 2019; Конторович и др., 2020) проявляется множество признаков в глубокой перестройке OB: высвобождение окклюдированных УВ; высаждение асфальтенов в нерастворимый остаток; глубокая деструкция высокомолекулярных насыщенных УВ и другие.

Для зоны апокатагенеза наименьшая степень разброса у показателей МФИ и РР-1. В целом общий "коридор" показывают MPI-1 и ФИ, но имеют слишком большую дисперсию для достоверной интерпретации. Для показателей, предложенных Петровым А.А. (1) и Alexander R. (4) характерно отсутствие собственно фенантрена в формуле, для расчета используются только метилзамешенные производные. При этом в области апокатагенеза у РР-1 несколько меньший уровень отклонения от предполагаемого среднего, чем МФИ, а его отличие от МФИ заключается в отказе от использования 9-МР при расчете. Для следующего шага – получения некоторой модели, с помощью которой можно было бы оценивать зрелость вмещающих пород в эквиваленте

 R_{vt}° на основании фенантреновых индексов, необходимо было задать граничные условия (рис. 5):

- заданный интервал ограничен в пределах

0.5-5.0% R[°]_{vi}, т.е. мезо- и апокатагенез;

— в диапазоне значений R_{vt}° от 1.75 до 2.6% построения имеют низкую степень достоверности, т.к. на неё приходится переходная зона между положительной и отрицательной корреляцией показателей и характер её распределения в отсутствии фактических замеров доподлинно неизвестен;

— в диапазоне значений R_{vt}° от 0.5 до 0.9% построения имеют слабую степень достоверности ввиду отсутствия фактических замеров R_{vt}° ;

 в заданном интервале любая экстраполяция модели не должна иметь отрицательных значений;

 при подборе функции, описывающей изменения параметра, ее экстраполяция не должна

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

противоречить установленным геологическим фактам: закономерный рост или снижение отношений соответствующих производных метилфенантрена в зависимости от положения относительно точки перехода отрицательной корреляции в положительную ($R_{vt}^{\circ} = 2.3\%$).

На основании описанных выше представлений об изменении фенантреновых соотношений с ростом катагенеза и заданных граничных условий были получены уравнения расчета отражательной способности витринита для мезо- и апокатагенеза (табл. 1).

Для проверки гипотезы расчетные показатели отражательной способности витринита были сопоставлены с фактическими замерами (рис. 6). Оценка соответствия полученных пар множеств (за вычетом образцов аллохтонных битумоидов и замеров R_{vt}° с подозрением на переотложенность или локальный прогрев в корреляции участвовало 49 пар точек) выполнялась при помощи регрессионного анализа. Так как очевидно, что между значениями имеет место нелинейная зависимость, применялось уравнение квадратичной регрессии. Между значениями R_{vt}° и $R_{(M\Phi U)}^{\circ}$ установлена следующая взаимосвязь: индекс нелинейной корреляции $r^{\circ} = 0.989$, коэффициент детерминации $R^2 = 0.979$, среднее отклонение 5.33%. Для R_{vt}° и $R_{(PP-1)}^{\circ}$ показатели следующие: $r^{\circ} = 0.993, R^2 = 0.985$, среднее отклонение = 5.8%. Такие показатели указывают на высокую достоверность полученных моделей расчетных значений отражательной способности витринита. Помимо этого, можно сделать вывод, что отсутствие 9-МР в соотношении фенантренов несколько повышает связь между расчетными и фактическими значениями, возросшая же ошибка в свою очередь говорит о более удачном подборе математического правила в случае МФИ.

Использование приведенных выше уравнений справедливо для террагенного органического вещества верхнепалеозойского комплекса Вилюйской синеклизы при сохранении типа его по простиранию, например, в пределах Хапчагайского поднятия. При значительном удалении от скважины Средневилюйская-27 и смене фаций верх-



Рис. 5. Построение моделей зависимости отражательной способности витринита ($R_{vt}^{\circ}, \%$) от фенантреновых индексов МФИ (Петров, 1984) и PP-1 (Peters et al., 2005).

непалеозойских пород достоверность предложенных способов расчета уровня зрелости может существенно снизиться. Также стоит учитывать указанные при составлении границ применимости модели диапазоны. Полученные результаты могут быть использованы при восстановлении максимальных палеотемператур достигнутых органическим веществом и вмещающими его породами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Так как биомаркерные параметры зрелости основаны главным образом на изменении соот-



Puc. 6. Сравнение фактических замеров отражательной способности витринита (R_{vt}° , %) с расчетными по фенантреновым индексам ($R_{(PP-1)}^{\circ}$ и $R_{(M\Phi H)}^{\circ}$).

ношения биологических и новообразованных соединений, а показатели генезиса на унаследовании исходных биомолекул, с ростом влияния деструкции при высоких температурах позднего мезо- и апокатагенеза эти данные становятся неприменимы для оценки геохимических характеристик вещества. Представленные в настоящей работе результаты показали, что ароматические соединения не только более устойчивые по сравнению с алифатической фракцией. что было отмечено в более ранних работах цикла исследований рассеянного ОВ верхнепалеозойского комплекса Вилюйской синеклизы, но и показывают высокую степень корреляции с отражательной способностью витринита. Полученные нами данные подтвердили результаты лабораторных исследований по высокой стабильности 2-, 3-, и 1-МР и несколько меньшей для 9-МР. Несмотря на то, что пока механизм поведения собственно фенантрена в жестких термобарических условиях апокатагенеза не очевиден (допустимо предполо-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

жить такие возможные сценарии: метилирование, конденсация, деструкция), очевидно, что исключение его из соотношений значительно повышает степень корреляции с уровнем преобразованности. Важно понимать, что метилфенантреновые индексы не являются абсолютным палеотермометром как мацералы углей, а отражают реакцию конкретного типа ОВ на рост температуры и давления, и, по всей вероятности, при каталитической роли минеральной матрицы. С другой стороны, продемонстрированная сходимость расчетных и фактических замеров говорит об их высокой чувствительности к этим процессам, а, следовательно, при необходимых расчетах и возможности калибровки с помощью других методов определения зрелости (пиролиз, мацералы углей, УВ-биомаркеры), могут стать надежным инструментом оценки преобразованности ОВ и вмещающих его пород. Последнее особенно важно при прогнозах реализации материнского потенциала глубокопогруженными материнскими толщами.

Обобщение в будущем подобных работ позволит разработать надежный аппарат для оценки геохимических характеристик ОВ в жестких термобарических условиях, а также прогноза количества сгенерированных УВ производящими толщами и сохранности залежей при усилении этих факторов. Таким образом, необходимо с одной стороны искать новые способы оценки катагенеза за пределами работоспособности привычных соотношений, с другой продолжать изучение влияния термической зрелости на молекулярный состав углеводородов.

Авторский коллектив выражает благодарность сотрудникам ИНГГ СО РАН "Лаборатории геохимии нефти и газа" за выполнение аналитических работ и "Лаборатории теоретических основ прогноза нефтегазоносности" за советы при выполнении математических построений.

Исследование выполнено в рамках проекта ФНИ № 0331-2019-0022 "Органическая геохимия и история геологического развития доминантных нефтегазовых систем верхнего протерозоя и фанерозоя Сибири".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Долженко К.В., Фомин А.Н., Меленевский В.Н. (2019) Геохимическая характеристика террагенного органического вещества Верхнепалеозойского комплекса вилюйской синеклизы и некоторые особенности его преобразования под действием термобарических условий больших глубин. *Георесурсы.* **21**(4), 4–12.

Каширцев В.А., Фомин А.Н., Шевченко Н.П., Долженко К.В. (2016) Новые моноароматические стероиды в органическом веществе зоны апокатагенеза. *ДАН*. **496**(4), 465-469.

Каширцев В.А., Долженко К.В., Фомин А.Н., Конторович А.Э., Шевченко Н.П. (2017) Углеводородный состав битумоидов террагенного органического вещества больших глубин (зоны апокатагенеза). *Геология и геофизика.* **58**(6), 869-879. Каширцев В.А., Парфенова Т.М., Головко А.К., Никитенко Б.Л., Зуева И.Н., Чалая О.Н. (2018) Биомаркерыфенантрены в органическом веществе докембрийских и фаненрозойских отложений и в нефтях Сибирской платформы. *Геология и геофизика*. **59**(10), 1720-1729.

Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Иванова Е.Н., Фомин А.Н. (2004) Фенантрены, ароматические стераны и дибензтиофены в юрских отложениях Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна и их значение для органической геохимии. *Геология и геофизика.* **45**(7), 873-883.

Конторович А.Э., Долженко К.В., Фомин А.Н. (2020) Закономерности преобразования террагенного органического вещества в мезо- и апокатагенезе. *Геология и геофизика*. **61**(8), 1093-1108

Петров Ал.А. (1984) Углеводороды нефти. М.: Наука, 264 с.

Alexander R., Strachan M.G., Kagi R.I., Van Bronswijk W. (1986) Heating rate effects on aromatic maturity indicators. *Org. Geochem.* **10**, 997-1003.

Cassani F., Gallango O., Talukdar S., Vallejos C., Ehrmann U. (1988) Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. *Org. Geochem.* **13**, 73-80

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) *The Bio-marker Guide. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History.* UK, Cambridge: UK Cambridge University Press, 1155 p.

Radke M., Welte D.H., Willsch H., (1982a) Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46**, 1-10.

Radke M., Willsch H., Leythaeuser D., Teichmüller M., (1982b) Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46**, 1831-1848.

Radke M., Welte D.H., (1983) The MP Index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. *Advances in organic geochemistry*, 1981: proceedings of the 10th International Meeting on Organic Geochemistry, University of Bergen, Norway, 14-18 September 1981, 504-512.

Szczerba M., Rospondek M.J. (2010) Controls on distributions of methylphenanthrenes in sedimentary rock extracts: Critical evaluation of existing geochemical data from molecular modelling. *Org. Geochem.* **41**, 1297-1311.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ГЕНЕЗИС УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ОСАДКАХ АКВАТОРИИ КЕРЧЕНСКОГО ПРОЛИВА

© 2022 г. И. А. Немировская^{*a*, *}, А. П. Хаустов^{*b*, **}, М. М. Редина^{*b*}

^аИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Нахимовский проспект, д. 36, Москва, 117997 Россия ^bРоссийский университет дружбы народов, Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

> *e-mail: nemir44@mail.ru **e-mail: khaustov-ap@rudn.ru Поступила в редакцию 05.07.2020 г. После доработки 04.10.2020 г. Принята к публикации 18.11.2020 г.

Приведены результаты изучения содержания и состава углеводородов (алифатических УВ – АУВ и полициклических ароматических – ПАУ) во взвесях поверхностных вод и в поверхностном слое донных осадков в апреле и сентябре 2019 г. в Керченском проливе. Установлено, что, несмотря на высокие концентрации АУВ в поверхностных водах (56–186 мкг/л), состав алканов, вследствие быстрой их трансформации и влияния пирогенных выбросов водного транспорта, не соответствовал нефтяному. Низкие концентрации ПАУ во взвесях (5–9 нг/л) обусловлены их меньшим содержанием в источниках эмиссий, а также схемой течений в проливе. В грубодисперсных донных осадках концентрации АУВ (1–63 мкг/г) и ПАУ (1–728 нг/г) также были ниже, чем в других районах Черного моря. Использование факторного анализа показало, что основной источник загрязнения – пирогенный (продукты сгорания судового топлива). В меньшей степени на состав ПАУ оказывает влияние сток с материка и поступление нефтепродуктов от судоходства.

Ключевые слова: алифатические и полициклические ароматические углеводороды, Керченский пролив, взвесь, донные осадки, факторный анализ

DOI: 10.31857/S0016752522010095

введение

Черное море в настоящее время превратилось в зону основного российского нефтяного экспорта (Матишев и др., 2013). Многолетний спутниковый мониторинг показал, что скопление нефтяных пленок в Российском секторе моря приурочено к Керченскому проливу и акватории портов Новороссийск и Туапсе (Лаврова и др., 2016; Иванов и др., 2017). В Керченском проливе расположен комплекс по перекачке нефти, якорные стоянки судов, места с высокой рекреационной нагрузкой. Необходимость проведения дноуглубительных работ, которые сопровождаются дампингом изъятого грунта, гидротехническое строительство, а также поступление углеводородов (УВ) из грязевых вулканов в его акватории влияют на биотические и абиотические элементы экосистемы Керченского пролива (Овсяный и др., 2015; Еремеев и др., 2003; Ломакин, Спиридонова, 2010; Шнюков и др., 2010). Поэтому особое внимание уделяется исследованию загрязненности моря нефтяными углеводородами – НУ (Качество морских ..., 2016, 2019; Немировская и др., 2017; Темердашев и др., 2017; Tiganus et al., 2013 и др.).

Учитывая значительное разнообразие источников поступления УВ, задача определения их генезиса становится особенно важной. Она осложняется также формами миграции УВ, фазовыми переходами на границах геохимических барьеров, гидрологическими особенностями морской среды. Поэтому проблема выбора маркеров, адекватно отражающих генезис антропогенных и природных УВ, становится особенно актуальной.

Из-за многокомпонентности нефтей валовые формы анализа УВ могут представлять интерес лишь на начальных стадиях исследования загрязнений. Тем не менее, в большинстве отечественных работ для диагностики нефтяного загрязнения используют алифатические УВ – АУВ (Качество, 2019; Темердашев и др., 2017 и др.), которые относятся к макрокомпонентам в нефтях. Однако значительный природный фон АУВ и изменчивость их содержания и состава под влиянием различных процессов в море делает такую оценку нефтяного загрязнения во многом непрезентативной. В последнее время, при исследовании нефтяного загрязнения чаще всего определяют либо два основных углеводородных класса – АУВ и



Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб на разрезах в акватории Керченского пролива и концентрации алифатических углеводородов (мкг/г, над столбцами) в верхнем слое донных осадков в апреле (а) и в сентябре (б) 2019 г.

полициклические ароматические углеводороды – ПАУ (Немировская, 2013; Alberty, Reif, 1988; AMAP, 2007; Readman et al., 2002; Wakeham, 1996; Yunker et al., 2015 и др.), либо только ПАУ, которые относятся к стойким органическим загрязняющим веществам (AMAP, 2017; Monitoring, 2011; Morales-Coselles et al., 2017; Tiganus et al., 2013 и др.).

С целью установления загрязненности акватории Керченского пролива проведено определение содержания и состав ПАУ в сопоставлении с содержанием АУВ в поверхностных водах и донных осадках в конце апреля и в начале сентября 2019 г. (рис. 1). Если в апреле 2019 исследования проводили в Керченском проливе и в Феодосийском заливе (рис. 1а), то в сентябре исследования охватывали акваторию только Керченского предпроливья: были сделаны разрезы у мыса Такыл и мыса Панагия и в самом проливе (рис. 16).

Проблема практического применения маркеров в составе УВ сводится к выявлению основных их источников: петрогенных, пирогенных и биогенных (Немировская, 2017; Хаустов, Редина, 2017; АМАР, 2007; Savinov et al., 2000). Если в сравнительно мягких условиях образования сырых нефтей формируются в основном алкил-замещенные низкомолекулярные арены, то в высокотемпературных процессах горения, как правило, происходит образование неалкилированных переконденсированных ПАУ – пиренов, бенз- и индопиренов (АМАР, 2007). По своей сути задача идентификации генезиса ПАУ включает оценку соотношений концентраций индивидуальных полиаренов: менее устойчивых незамещенных изомеров к более устойчивым, кинетических к термодинамическим (Yunker, McDonald, 1995) либо замещенных к незамещенным, либо сумм более легких 2-3 кольцевых к более тяжелым, содержащих 5-6 колец (AMAP, 2007; Savinov et al.; 2000; Yunker et al., 2015). Для ПАУ характерны реакции электрофильного замещения, что приводит к формированию специфичных индивидуальных соединений при фазовых переходах, по сравнению с веществами, для которых характерны реакции присоединения (AMAP, 2017; Savinov et al., 2000). В частности, гидрофобные свойства ПАУ предполагают их вертикальную миграцию с аэрозолями из атмосферы в воду, а затем с участием взвесей в донные осадки.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы воды отбирали пластиковыми батометрами (система Розетта) на гидрологических станциях. Взвесь для изучения липидов, АУВ, С_{орг} выделяли фильтрацией при 0.2 атм. на предварительно прокаленные при 450°С стекловолокнистые фильтры GF/F (0.7 мкм), а для изучения взвеси – на предварительно отмытые соляной кислотой и взвешенные ядерные фильтры диаметром (0.45 мкм). В апреле ПАУ определяли только в осадках, а в сентябре были проанализированы пробы взвесей и донных осадков.

Донные осадки (слой 0-3 см) отбирали дночерпателем и замораживали при -18°С. Если были

видны поверхностные слои разного цвета, то отбирали верхний рыжий окисленный слой 0–0.5 см и восстановленный серый слой 0.5–3 см. Для анализа в стационарной лаборатории пробы размораживали, сушили при температуре 50°С, определяя влажность осадков.

Из подсушенных на воздухе проб взвесей и высушенных проб донных осадков (фракция 0.25-0.5 мм) на ультразвуковой бане "Сапфир" метиленхлоридом экстрагировали суммарную фракцию (липиды). УВ выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле: АУВ – гексаном, а ПАУ – смесью гексана с бензолом (3 : 2) (Venkatesan, Kaplan, 1987). Концентрацию липидов (до колоночной хроматографии на силикагеле) и АУВ (после колоночной хроматографии) определяли ИК-методом на спектрофотометре "IRAffinity-1 Shimadzu Япония" по полосе 2930 см⁻¹. В качестве стандарта использовали смесь (по объему): 37.5% изооктана, 37.5% гексадекана и 25% бензола (ГСО 7248-96, разработчик: АОЗТ "Экрос"). Чувствительность метода – 4 мкг/мл экстракта (Немировская, 2013). Этот метод используется в качестве арбитражного при анализе нефтяных УВ (Качество..., 2016, 2019).

Органический углерод (C_{opr}) в донных осадках определяли методом сухого сожжения на анализаторе АН-7560. Для пересчета концентраций АУВ в осадках в концентрации C_{opr} использовали коэффициент 0.86.

Состав алканов определяли методом газовой хроматографии на приборе Кристалл-Люкс 4000-М, с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой 30 м \times 0.22 мм фирмы "Supelco", с фазой: 5% фенила и 95% метилполиксилана, при программировании температуры от 60 до 300°С, со скоростью 8°/мин, газ-носитель — гелий (скорость прохождения газа 1.5 мл/мин).

Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе LC-20 Prominence (фирма Shimadzu) с колонкой Envirosep PP, при температуре термостата колонки 40°С, с флуоресцентным детектором RF-20А в градиентном режиме (от 50% объемной доли ацетонитрила в воде до 90%). Скорость потока элюента – 1 см³/мин. Расчет проводили с помощью программного обеспечения LC Solution. Калибровали прибор при помощи индивидуальных ПАУ (фирма Supelco) и их смесей. В результате были определены индивидуальные полиарены, рекомендованные EPA (Monitoring..., 2011): нафталин (Naph), 1-метилнафталин (M Naph), 2-метилнафталин (2M Naph), аценафтен (Ace), флуорен (Flu), фенантрен (Phen), антрацен (Antr), флуорантен (Flt), пирен (Pyr), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (Chr), бенз(е)пирен (BeP), бенз(а)пирен (BaP), дибенз(а, h)антрацен

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

(*DbA*), бенз(g,h,i)перилен (*BPl*), индено(1,2,3с,d)пирен (*Ip*), бенз(б)флуорантен (*BbFlu*).

Полученный материал базируется на анализе 65 проб взвесей и 31 проб донных осадков на содержание АУВ; 19 проб взвесей и 21 проб осадков — на состав алканов; 5 проб взвесей и 21 проб осадков на содержание и состав ПАУ.

Для идентификации источников ПАУ использовали корреляционный анализ, а также факторный анализ (метод главных компонент в сочетании с процедурами вращения методами варимакс и варимакс с нормализацией) для выявления оптимальных (наиболее информативных) признаков в многомерном пространстве (Savinov et al., 2000; Yunker et al., 2015).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные показали, что наиболее высокие концентрации АУВ во взвеси поверхностных вод были установлены непосредственно в Керченском проливе. Так, в апреле при среднем содержании АУВ 102 мкг/л, в Керченском проливе их концентрации изменялись в интервале 110— 160 мкг/л, а в Феодосийском заливе — в интервале 70—110 мкг/л (Немировская и др., 2020). Повышенная доля АУВ в составе липидов в среднем 72% по сравнению с 38% в центральной части моря может косвенно указывать на присутствие нефтяных УВ. Относительное увеличение концентраций АУВ в составе липидов происходит при поступлении нефтепродуктов (Немировская, 2013).

В сентябре, несмотря на некоторое снижение концентраций АУВ (в среднем 93 мкг/л), их содержание оставалось довольно высоким, и даже при наиболее низких величинах на станциях 12 (56 мкг/л) и 22 (55 мкг/л), они превышали 50 мкг/л – ПДК для нефтяных УВ. Эти концентрации оказались выше, чем в поверхностных водах в районе порта Туапсе – другой "горячей точки" в черноморской зоне РФ (Лаврова и др., 2016). В этом районе содержание АУВ изменялось от 16 до 49 мкг/л, в среднем – 29 мкг/л, и только в самой реке Туапсе при концентрации взвеси 16.2 мг/л их содержание достигало 275 мкг/л (Немировская и др., 2020).

Концентрации алканов в большинстве проб в районе Керченского пролива колебались в интервале 0.19–1.05 мкг/л, что составило всего 0.4–0.7% от АУВ. Конфигурация хроматограмм не соответствовала нефтяному, для которого характерно плавное распределение гомологов (рис. 2а). В низкомолекулярной области доминировал либо алкан фитопланктона (H-C₁₇), либо микробиальные четные гомологи (H-C₁₆, H-C₁₈), характерные для алканов поверхностных морских вод (Nishumura, Baker, 1986) и вод Черного и Азовского мо-



Рис. 2. Состав алканов (а) и ПАУ (б) в пробах взвеси на отдельных станциях (19, 28....35 – номера станций).

рей (Темердашев и др., 2017). В высокомолекулярной области преобладала серия нечетных гомологов $h-C_{25}-C_{31}$, присущих воскам высших растений (Corner, 1998; Yunker et al., 2015).

Содержание ПАУ во взвеси поверхностных вод изменялось от 5 до 9 нг/л (табл. 1). В их составе доминировали флуорантен (*Flt*) и пирен (*Pyr*) (рис. 26). В продуктах горения различных видов топлива обычно доминирует *Pyr*. Однако из-за меньшей устойчивости он легче деградируют, чем *Flt* (Ровинский и др., 1988). Отношение *Flt/(Flt + Pyr)* изменялось в разных участках Керченского предпроливья в сравнительно узком интервале: 0.57– 0.63, что присуще свежему загрязнению, так как в пробах трансформированных ПАУ концентрации *Flt* значительно выше, чем *Pyr* (Немировская, 2013; Хаустов, Редина, 2017). Низкие значения отношения *Naph/Phen* (0.05–0.11) могут указывать на незначительное включение нефтяных аренов.

В донных осадках Керченского предпроливья концентрации Сорг, АУВ и ПАУ были довольно низкими. Их средние значения для апрельской и сентябрьской съемок колебались в интервалах: С_{орг} – 0.49–0.63%, АУВ – 21–38 мкг/г и ПАУ – 202-277 нг/г. Связано это с тем, что непосредственно прилегающие к берегам Керченского полуострова участки дна сложены песками, которые распространяются до глубин 3-5 м (Овсяный и др., 2015). Мелководная прибрежная, довольно узкая полоса дна пролива занята песчаными, галечными и ракушечными отложениями (Овсяный и др., 2015; Шнюков и др., 2010). Гранулометрический тип осадков оказывает основное влияние на концентрации органических соединений. Наблюдалась связь в распределении Сорг и влажности осадков (Вл.), зависящей от их литологического состава, а коэффициенты корреляции (r)

для разных сезонов в поверхностном слое изменялись от 0.77 (апрель) до 0.87 (сентябрь).

Концентрации АУВ колебались от 1 до 63 мкг/г сухого веса (Немировская и др., 2020). В большей степени (по сравнению с АУВ) изменялось содержание в донных осадках ПАУ: 1.2–728 нг/г (в 607 раз). Столь большой диапазон концентраций обусловлен различными источниками полиаренов, и изменчивостью индивидуальных соединений в седиментационных процессах. Тем не менее, гранулометрический тип осадков, несомненно, оказывает влияние на распределение ПАУ, так как минимальное (на ст. 6, песчанистый осадок) и максимальное (на ст. 17, алевритовый ил) содержание совпадали с минимальным (0.017, 20%) и максимальным (1.492, 58%) содержанием С_{орг} и влажности.

Несмотря на различные источники УВ, существовали также связи между распределением Сорг и АУВ в поверхностном слое осадков, так как значения *г* изменялись от 0.84 (сентябрь) до 0.93 (апрель). Распределение концентраций АУВ и ПАУ также коррелировали между собой, и значения коэффициентов корреляции для разных сезонов совпадали: *г*(АУВ-ПАУ) = 0.75. Обусловлено это быстрой трансформацией различных углеводородных классов при поступлении в донные осадки. Необходимо отметить, что подобные зависимости в распределении АУВ и Сорг были отмечены в песчанистых осадках во время половодья в рукавах устьевой области Северной Двины $r(AYB-C_{opr}) = 0.81$, несмотря на поступление в воды реки в этот период большого количества взвесей и сорбированных ими различных загрязняющих веществ (Немировская, 2013). Последнее может свидетельствовать также об одинаковых путях поступления природных и антропогенных соединений в донные осадки. Только при очень

Ay	
з в составе П	
ие маркероі	
аспределен	
станциях и р	
которых	
ений на не	
х соедин	
нически	
ации орга	
Концентр	
ца 1.	

Таблица 1.	. Концентр	ации орга	нических	к соедин	ений на не	которых	станциях и р	аспределени	е маркеро	в в составе П ₁	٩y		
Станция	Горизонт, см	AVB, mkt/t	$C_{opr}, \%$	ΣΠΑΥ, ^{HT/T}	% Σ <i>Naph</i> or ΣΠΑУ	Flt/Pyr	$\Sigma Naph/Phen$	(Pyr + Flt)/ (Phen + Chr)	Phen/Antr	Antr/ (Antr + Phen)	BaA/ (BaA + Chr	Flt/ ($Flt + Pyr$)	$\begin{array}{c} BaP/\\ (BaP+BeP) \end{array}$
						1	Завесь*, сентя	ябрь					
14	0	114	130	14	0.93	1.60	0.11	2.46	60.0	0.02	0.65	0.62	0.19
19	0	96	160	11	0.72	1.72	0.10	2.07	41.0	0.02	0.52	0.63	0.49
27	0	111	272	14	0.63	1.55	0.10	2.43	93.0	0.01	0.53	0.61	0.78
30	0	138	240	20	0.59	1.32	0.05	2.23	76.7	0.01	09.0	0.57	0.14
35	0	86	114	17	1.02	1.32	0.11	2.57	75.0	0.01	0.61	0.57	0.14
	_		_		_		Осадки, апре	ель	_	_	_	_	
1	0 - 3	18	0.062	18	7.91	2.58	0.37	0.29	22.7	0.04	0.00	0.45	09.0
9	0 - 3	7	0.017	1	не опред.	2.50	I	0.50	Ι	Ι			
17	0.5 - 3	20	0.752	631	2.25	1.55	0.45	0.93	3.0	0.25	0.41	0.08	0.47
18	0 - 3	14	0.327	135	7.13	1.48	1.00	0.65	5.6	0.15	0.40	0.15	0.47
20	0 - 3	17	0.225	71	4.51	1.89	0.53	0.61	10.7	0.09	0.40	0.17	0.45
24	0.5 - 3	36	1.072	599	3.67	1.49	0.79	0.93	4.0	0.20	0.41	0.10	0.46
25	0 - 3	6	0.180	79	5.70	1.41	0.52	0.64	9.6	0.09	0.37	0.14	0.48
27	0-3	15	0.21	90	6.22	1.36	0.68	0.67	7.6	0.12	0.38	0.14	0.50
						J	Осадки, сентя	ябрь					
1	0—3	18	0.287	129	8.40	1.54	0.75	0.44	10.6	0.09	0.35	0.32	0.44
2	0—3	16	0.215	43	7.29	1.41	1.50	0.67	8.5	0.11	0.33	0.15	0.43
ω	0-0.5	40	0.512	173	6.89	1.50	0.80	0.47	11.2	0.08	0.33	0.06	0.48
Э	0.5–3	26	0.407	365	2.71	1.71	0.38	0.32	3.1	0.24	0.57	0.19	0.41
4	0.5-3	22	0.507	284	6.38	1.63	0.84	0.59	7.8	0.11	0.43	0.28	0.50
5	0.5-3	40	0.785	489	3.58	1.42	0.79	0.74	7.6	0.12	0.40	0.14	0.48
17	0-0.5	63	1.432	728	4.26	1.44	0.84	0.66	6.4	0.14	0.43	0.16	0.45
17	0.5-3	43	1.132	477	7.70	1.48	0.97	09.0	8.7	0.10	0.37	0.25	0.46
19	0-0.5	35	0.622	325	7.36	1.26	0.95	0.54	9.3	0.10	0.34	0.24	0.48
19	0.5–3	30	0.44	176	6.18	1.41	0.65	0.51	11.7	0.08	0.33	0.21	0.49
20	0-3	45	0.325	86	14.58	1.78	1.01	0.45	15.1	0.06	0.26	0.33	0.40
34	0 - 3	48	0.123	55	23.02	1.53	1.29	0.70	19.8	0.05	0.16	0.64	0.47
36	0-3	26	0.164	55	16.28	1.53	0.78	0.47	19.8	0.05	0.07	0.41	0.48
* Во взвеси	и концентрац	ии приведс	ны в расч	ете на ли	тр, а С _{орг} в м	АКГ/Л.							

51

2022



Рис. 3. Типичный состав ПАУ донных осадков в апреле (а) и в сентябре (б) 2019 г. 18, 25 – номера станций.

высоких концентрациях АУВ (до 329 мкг/г) не наблюдалась связь их распределения с С_{орг}. В частности, в протоке Кузничиха, в рукаве устьевой области Северной Двины: r(Bn-AYB) = 0.28, $r(C_{opr}-AYB) = 0.19$ (n = 8).

Состав ПАУ в донных осадках акватории Керченского пролива был более разнообразным по сравнению со взвесью (рис. 26 и 3). Последнее обусловлено более высокими их концентрациями в осадках. Если во взвеси доля низкомолекулярных ПАУ не превышала 12%, а основу (71–74%) составляла сумма *Flt* + *Pyr*, то в осадках доля только нафталинов колебалась в интервале 2.2–23.0%, с максимумом на ст. 34. Повышенное содержание нафталинов, маркирующих нефтяные УВ, присуще донным осадкам у мыса Чауда на ст. 1 – 7.9–8.4%, и в районе самого Керченского пролива (14.6–23.0%).

Несмотря на широкий диапазон концентраций суммы ПАУ, корреляционный анализ показал наличие тесных связей между индивидуальными полиаренами. Минимальную степень связи с сумой ПАУ демонстрируют нафталин и его гомологи наиболее легкие, летучие и растворимые из идентифицированных УВ (Parra et al., 2020).

Результаты группировок ПАУ в донных осадках и на взвесях наиболее четко видны на дендрограмме кластерного анализа (метод Варда, Евклидовы расстояния, рис. 4). Согласно молекулярным массам ПАУ в основном распределялись на 2 группы: наиболее легкие (нафталин с гомологами, флуорен, фенантрен) и высокомолекулярные, образующиеся в пирогенных процессах. Кластерный анализ ПАУ позволил разделить пробы на следующие классы. Класс 1: осадки и взвеси с наиболее высокими концентрациями суммы ПАУ (от 325 до 728 нг/г в осадках), в которых преобладал Flt – 12% проб; Класс 2: осадки и взвеси со "средними" концентрациями суммы ПАУ (от 18 до 173 нг/г в осадках), в которых также преобладал Flt - 13% проб; Класс 3: осадки и взве-

си с низкими концентрациями суммы ПАУ (от 1.20 до 129 нг/г в осадках), в которых преобладали *Flt* – 17%, *Phen* – 12%, *Pvr* – 11% проб. Для оценки пространственного распределения объектов использовали метод главных компонент, позволяющий наиболее эффективно проводить анализ многомерных данных. Полученная схема распределения объектов в плоскостях ГК₁ и ГК₂ (рис. 5) во многом подтверждает модель кластерной классификации, так как точки в основном сгруппированы в единое облако. Удаленные от общей группы ("аномальные") пробы (рис. 5а) приурочены к станциям: 19 (сентябрь, 0-0.3 см), 17 (апрель, сентябрь 0-0.5, 0.5-3 см); 5 (сентябрь, 0.5-3 см) и 24 (апрель, 0-3 см). Факторный анализ распределения ПАУ в объектах (рис. 5б) показал, что "аномальные" значения характерны для ПАУ, представленных в пробах с максимальными концентрациями Flt, Phen и Pyr. Остальные полиарены довольно близко расположены друг по отношению к другу и выстраиваются вдоль оси ГК₁ (рис. 5б). Это свидетельствует о близости дисперсий концентраций относительно средних величин и, следовательно, о сравнительно однородных гидролого-геохимических условиях формирования осадков. Для имеющегося массива данных был проведен расчет индикаторных соотношений индивидуальных ПАУ, что позволило определить их происхождение (табл. 2). Большая часть маркеров указывает на пирогенное происхождение полиаренов во взвесях и донных осадках. Особенно явно это подтверждается соотношением Flt/(Flt + Pvr), которое попадает в "пирогенный" интервал значений в 100% случаев. На пирогенный источник ПАУ также указывает отношение BaA/(BaA + Chr) – 88.5% случаев. Часть маркеров свидетельствует о смешанном происхождении полиаренов (пирогенное + петрогенное) в объектах; а часть характеризует подверженность фотолизу, обусловленного загрязнением от судов, работающих при сжигании топлива (табл. 2).



Рис. 4. Группировки ПАУ по результатам кластерного анализа индивидуальных соединений.



Рис. 5. Распределение проб (а) и взаимосвязи индивидуальных ПАУ (б) по результатам компонентного анализа.

Таким образом, проведенные исследования установили высокие концентрации АУВ как во взвеси поверхностных вод, превышающих 50 мкг/л, так и в донных осадках, превышающих 10 мкг/г фоновый уровень для АУВ в песчанистых осадках (Качество морских..., 2016, 2019; Tolosa et al., 2004). Несмотря на столь высокие концентрации АУВ, трансформация нефтяных УВ в морской среде и на границе вода—дно приводит к радикальному изменению их первоначального химического состава. В основном эти процессы происходят за счет потери легких фракций и растворения. Интенсивность бактериальной трансформации увеличивается с ростом температуры воды. Поэтому во время сентябрьской съемки в поверхностных

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

водах в составе алканов увеличивалась доля четных низкомолекулярных гомологов. Ранее также отмечали, что в водах Черного моря в составе алканов в низкомолекулярной области доминировали гомологи H- C_{16} , $-C_{17}$, $-C_{18}$, имеющие автохтонное происхождение (Немировская и др., 2017; Темердашев и др., 2017). В результате состав алканов не соответствовал нефтяному.

Особенности циркуляции вод в Керченском предпроливье и неоднородность поля скоростей в поперечном сечении пролива (Ижицкий, Завьялов, 2017) способствуют концентрированию большинства загрязняющих веществ не только в самом

НЕМИРОВСКАЯ и др.

Соотношение	Возможный генезис ПАУ	% случаев
Phen/Antr	<10 – сжигание топлива	50
	>10 – нефтяное происхождение	50
Antr/(Antr + Phen)	>0.1 – сжигание топлива	62
	<0.1 – петрогенное происхождение	38
BaA/(BaA + Chr)	> 0.50 — сжигание топлива	89
	< ≈0.20 – нефтяное происхождение	11
Flt/(Flt + Pyr)	> 0.50 — нефтяное происхождение	100
BaP/BPl	>0.6 – сжигание топлива	81
	<0.60 — не сулоходный источник	19
BaP/(BaP + BeP)	≈0.5 – свежее загрязнение	16
	<0.5 – подвергшееся фотолизу	84
Ip/(Ip + BPl)	< 0.2 – нефтяное происхождение	19
	>0.2 – пирогенное происхождение	81
Σ(2-3кольца)/Σ(5-6 колец)	>1 — нефтяное происхождение	19
	<1 – сжигание топлива	81

Таблица 2. Индикаторные соотношения ПАУ, характеризующие их генезис

проливе, но и в западной части исследованного района у мысов Чауда и Такыл.

В донных осадках концентрации алифатических УВ и С_{орг} уменьшались при переходе от окисленного к восстановленному слою, а содержание ПАУ, наоборот, увеличивалось в этих слоях. Последнее, видимо, определяется повышенной эмиссией полиаренов в 50-ые годы прошлого века, вызванной сжиганием угля (Ровинский и др., 1988).

Необходимо отметить, что благодаря грубодисперсному составу осадков содержание ПАУ в акватории Керченского пролива было ниже (табл. 1), чем в других районах Черного моря. В частности, в илистых осадках румынского шельфа их концентрации ($\Sigma16$ ПАУ) изменялись в интервале 141–6983 нг/г, а в Стамбульском проливе, Турции ($\Sigma8\Pi AY$) – в интервале 0.4–1703 нг/г (Tiganus et al., 2013)

В силу своих структурных особенностей ПАУ наиболее репрезентативно отражают кинетику процессов вертикальной и горизонтальной миграции естественных и антропогенных потоков УВ (Хаустов, Редина, 2017; Morales-Coselles et al., 2017; Yunker et al., 2015). Индикаторные соотношения состава ПАУ, применяемые для выявления источников антропогенного загрязнения, указали на высокотемпературные процессы сжигания топлива (Kucuksezgin et al., 2013), так как в большинстве проб определен пирогенный генезис ПАУ. Подтверждением этому может быть также распределение суммарной концентрации ПАУ. Наиболее высокие уровни загрязнения установлены на станциях с заиленными осадками: 17, 19 и 24 (табл. 1). Основной источник загрязнения — поступление продуктов сгорания топлива при деятельности судов. Этот же вывод

был сделан при исследовании черноморского шельфа Румынии (Tiganus et al., 2013), где соотношения маркеров в составе ПАУ донных осадков указали, что источник загрязнения — высокотемпературные пиролитические процессы. При этом донные осадки Черноморского сектора Азии по данным 2011—2012 гг. классифицировали как загрязненные (17% проб) и сильно загрязненные (65%) (Traven et al., 2008).

Обнаружение нафталина и его гомологов во всех пробах в составе ПАУ донных осадков было неожиданным, так как они практически отсутствовали во взвеси. Очевидно, при небольших глубинах происходит концентрирование этих аренов, поступающих при эксплуатации судов в донные осадки. Частично петрогенный характер ПАУ в осадках Керченского пролива определен также на основе соотношений *Phen/Antr* и *Antr/(Antr* + *Phen*).

выводы

Воды и осадки акватории Керченского пролива отличаются высокими концентрациями АУВ. Из-за быстрой трансформации состав алканов не соответствует нефтяному. Поступление загрязняющих веществ в морскую среду повышает содержание УВ в воде и донных осадках, создавая современный углеводородный фон.

Влияние загрязняющих веществ в большей степени проявляется в составе более устойчивого углеводородного класса – ПАУ. Невысокие концентрации ПАУ в воде (5–9 нг/л) и в донных осадках 1–728 нг/г обусловлены, как схемой течений, так и грубодисперсным составом отложений Керченского пролива.

Наличие корреляционных зависимостей между органическими соединениями и молекулярные маркеры состава ПАУ могут свидетельствовать об однородных гидролого-геохимических условий формирования осадков.

Распределение ПАУ в пробах донных отложений в рассмотренном районе позволяет оценить загрязнение в основном как пирогенное, в меньшей степени — нефтяное, подвергшееся влиянию процессов трансформации. Наиболее вероятный источник загрязнений — поступление УВ от сжигания судового топлива.

Авторы признательны П.О. Завьялову за организацию работ по исследованию Керченского пролива, А.Б. Грабовскому, Б.В. Коновалову, П.В. Хлебопашеву — за отбор проб, А. В. Храмцовой и И.С. Халикову — за помощь в проведении анализов.

Исследования проводили в рамках государственного задания (тема № 0128-2021-0015), экспедиции при поддержке РФФИ (проект 18—05—80049), обобщение материалов при поддержке Минобрнауки России, номер соглашения 075-15-2021-941.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Еремеев В.Н., Иванов В.А., Ильин Ю.П. (2003). Океанологические условия и экологические проблемы Керченского пролива. *Морской экологический журн*. **2**(3), 27-39.

Иванов А.Ю., Кучейко А.А., Филимонова Н.А., Кучейко А.Ю., Евтушенко Н.В., Терлеева Н.В., Ускова А.А. (2017). Пространственно-временное распределение пленочных загрязнений в Черном и Каспийском морях по данным космической радиолокации: сравнительный анализ. Исследование Земли из космоса. (2), 13-25.

Ижицкий А.С., Завьялов П.О. (2017). Гидрофизическое состояние вод Феодосийского залива в мае 2015 г. *Океанология*. **57**(4), 538-545.

Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2015. (2016) (Под ред. Коршенко А.Н.). М.: Наука, 184 с.

Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2018. (2019) (Под ред. Коршенко А.Н.). М.: Наука, 190 с.

Лаврова О.Ю., Митягина М.И., Костяной А.Г. (2016). Спутниковые методы выявления и мониторинга зон экологического риска морских акваторий. М: ИКИ РАН, 334 с.

Ломакин П.Д., Спиридонова Е.О. (2010). Природные и антропогенные изменение в полях важнейших абиотических элементов экологического комплекса Керченского пролива в течение двух последних десятилетий. Севастополь: ЭКОСИ Гидрофизика, 118 с.

Матишов Г.Г., Инжебейкин Ю.И., Савицкий Р.М. (2013). Воздействие на среду и биоту аварийного разлива нефтепродуктов в Керченском проливе в ноябре 2007 г. *Водные ресурсы*. **40**(3), 259-273.

Немировская И.А. (2013). Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научн. мир, 432 с.

Немировская И.А., Онегина В.Д., Коновалов Б.В. (2017). Углеводороды во взвеси и осадках различных районов российского сектора Черного моря. *МГЖ*. (4), 48-60.

Немировская И.А., Завьялов П.О., Коновалов Б.В., Храмцова А.В. (2020). Содержание и состав углеводородов в воде и осадках в районе Керченского пролива. *ДАН, Науки о Земле.* **492**(1), 118-123.

Овсяный Е.И., Коновалов С.К., Митропольский А.Ю., Контельянец Е.А. (2015). Органический углерод и карбонатность современных донных отложений Керченского пролива. *Геохимия*. (12), 1120-1131.

Ovsyanyi E.I., Konovalov S.K., Mitropol'skii A.Yu., Kotel'yanets E.A. (2015). Organic Carbon and Carbonates in the Recent Bottom Sediments of the Kerch Strait *Geochem*. *Int.* **53**(12), 1123-1133.

Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. (1988). Фоновый мониторине полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 224 с.

Темердашев З.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г., Ермакова Я.С., Экилик В.С. (2017). Генезис углеводородов в воде и донных отложениях Азовского и Черного морей. Экологическая химия. **26**(2), 101-108.

Хаустов А.П., Редина М. М. (2017). Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах. *Геохимия*. (1), 57-67.

Khaustov A.P., Redina M.M. (2017). Geochemical Markers Based on Concentration Ratios of PAH in Oils and Oil-Polluted Areas. *Geochem. Int.* **55**(1), 98-107.

Шнюков Е.Ф., Емельянов В.А., Кузнецов А.С., Куковская Т.С., Щипцов А.А. (2010). Геолого-геохимические исследования в 65-м рейсе НИС "Профессор Водяницкий" в Черном море (июль-август 2010 г.). *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. (3), 94-98.

Alberty R.A., Reif A.K. (1988) Standard chemical thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons and their isomer groups. I. Benzene series. *J Phys Chem. Ref. Data.* **17**(1), 241-253.

AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme) (2007). Ch. 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. Oslo: AMAP, 87 p.

AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme) (2017): *Chemicals of Emerging Arctic Concern*. Oslo, Norway, 353 p.

Corner E.D. (1978). Pollution studies with marine plankton. Part 1. Advances in marine biology. (15), 289-380.

Kucuksezgin F., Pazi I. Gonul T., Duman M. (2013). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Cilician Basin shelf sediments (NE Mediterranean). *Mar. Poll. Bull.* (1–2), 330-335.

Morales-Coselles C., Yunker M.B., Ross P.S. (2017). Identification of spilled oil from the MV Marathassa (Vancover, Canada 2015) using alkylPAH Isomer rations. Arch. *Environ. Contam. Toxicol.* (73), 118-130.

Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea (2011): harmonization with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programmer (CEMP) Tromsø: Akvaplan-niva, 71p.

Nishumura M., Baker E.W. (1986). Possible origin of n-alkanes with remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim Acta.* **50**(2), 299-305.

Parra Y.J., Oloyede O.O., Pereira G.M., de Almeida Lima P.H.A., da Silva Caumo S.E., Morenikej O.A., de Castro Vasconcellos Pé. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons soils and sediments in Southwest Nigeria. *Environ*. *Poll.* **259**(4).

https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113732

Readman J.W., Fillmann G., Tolosa I. (2002). Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar. Poll. Bull.* **44**(1), 48-62.

Savinov V.M., Savinova T.M., Carrol J., Matishev G., Dahle S., Naes K.(2000) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in sediments of the White Sea, Russia. *Mar. Poll. Bull.* **40**(10), 807-818.

Ţiganuş M., Coatu V., Lazăr L., Oros A., Daiana A. (2013). Identification of the Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from the Romanian Black Sea Sector. *Cercetări Marine.* **43**, 187-196

Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R, Villeneuve J, Bartocci J. Cattini C. (2004). Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Mar. Poll. Bull.* **48**, 44-60.

Traven L., Zaja R., Loncar J., Smital T., Micovic V. (2008). CYP1A induction potential and the concentration of priority pollutants in marine sediment samples – In vitro evaluation using the PLHC-1 fish hepatoma cell line. *Toxicology in vitro*. **22**(6), 1648-1656.

Venkatesan M.I., Naidu A.S., Blanchard A.L., Misra D., Kelley J.J. (2013). Historical changes in trace metals and hydrocarbons in nearshore sediments, Alaskan Beaufort Sea, prior and subsequent to petroleum-related industrial development: Part II. Hydrocarbons. *Mar. Poll. Bull.* **77**(1), 147-164.

Wakeham S.G. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea. *Mar. Chem.* **53**(2), 187-205.

Yunker M.B., Macdonald R.W. (1995). Composition and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea shelf. *Arctic*, **48(2)**, 118-129.

Yunker M.B., Macdonald R.W., Ross P.S., Sophia C., Johannessen B., Neil D. (2015). Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada. *Org. Geochem.* **89–90**, 80-116.

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ГУМУСОВОЙ ПРИРОДЫ В ФОРМИРОВАНИИ РАВНОВЕСНЫХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ ОЗЕР КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАСЧЕТНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

© 2022 г. М. И. Дину^{а,} *, Д. Ю. Баранов^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: marinadinu 999@gmail.com Поступила в редакцию 15.04.2020 г. После доработки 25.05.2020 г. Принята к публикации 25.05.2020 г.

В статье рассматриваются вопросы изменения миграционной активности элементов из почвообразующих пород под воздействием техногенных и геохимических факторов. Уникальные геологические характеристики и разнообразие минерально-сырьевой базы региона обусловливают достаточную восприимчивость водных объектов Кольского пол-ва к воздействию почвообразующих пород, слагающих водосбор, и к техногенным нагрузкам. Выбранные типичные щелочные и кислые породы региона послужили объектом динамических и статических экспериментов по выщелачиванию элементов. В качестве экстрагентов выбраны бидистиллированная вода, серная кислота и растворы фульвокислот, а также растворы фульвокислот после деградации серной кислотой. Результаты исследования показали различия в выщелачивании микроэлементов из пород под воздействием экстрагентов: для водной вытяжки характерно максимальное извлечение некоторых элементов в экспериментах со шелочными породами (Ni в 4 раза, Cu в 3 раза больше по сравнению с другими опытами), при воздействии серной кислоты на кислые породы выявлено большее содержание U (в 2 раза) и Cu (менее одного порядка). Фульвокислоты характеризуются наибольшим эффектом от воздействия на все исследованные породы. Согласно данным дискриминантного анализа выявлен наибольший вклад (коэффициент около 10) в дискриминацию следующих параметров – рассеянные элементы группы La, ионы тяжелых металлов (Ni, Cu, Pb), а также pH.

Ключевые слова: фульвокислоты, выщелачивание, равновесные формы, миграция элементов **DOI:** 10.31857/S0016752522010058

введение

Формирование равновесных концентраций элементов в природных водах напрямую зависит от их поступления за счет выщелачивания, атмосферных выпадений, а также физико-химических реакций в водной среде (Моисеенко и др., 2010; Дину, 2018). Одним из важнейших факторов является химическая активность ионов, наличие конкурентных катионов и анионов в системе, в особенности, органических анионов гумусовой природы. Органические вещества гумусовой природы, как эффективные комплексообразующие лиганды играют ведушую роль в дезактивации ионов металлов и снижении неорганических форм нахождения элементов. В зависимости от региональных аспектов соотношение фульвокислот и гуминовых кислот значительно варьируются; фульвокислоты являются преобладающими компонентами северных регионов РФ в целом, и Кольского полуострова в частности. Кроме того,

особое геологическое влияние и разнообразие минерально-сырьевой базы региона обусловливают особенности геохимического воздействия пород на потоки элементов с водосбора и формирования химического состава вод, а также их восприимчивость к техногенным нагрузкам.

Авторами (Алексеев, 2002; Ермолина и др., 2016; Колесов и др., 2012) в пределах Кольского региона выделяются шесть последовательно образовавшихся комплексов горных пород, представленных в основном гранитами и гранитоидами, сильно метаморфизованными складчатыми парагнейсами, различными амфиболитами и прорывающими их комплексами интрузивных пород. Геологические образования, относимые к протерозойской группе (гуронские или карельские), на территории Кольского полуострова имеют подчиненное, по сравнению с архейскими породами, распространение. Все породы, относящиеся к этой группе, залегают на фундаменте

(нижнем структурной ярусе – архейских породах), часто с базальными конгломератами в основании. К комплексам раннего и среднего протерозоя относятся гнейсы и кристаллические сланцы, которые ранее представляли собой осадочные породы и вулканические лавы. Комплекс верхнего протерозоя представляют метаморфизованные осадочные, вулканогенные и интрузивные образования. Общий разрез характеризуется крупной ритмичностью, присутствием специфических осадочно-вулканогенных ассоциаций. Осадочные породы представлены алевролитами, аркозами и доломитами. Большую часть Кольского севера слагают граниты и гранитоиды, а в центральной части расположен уникальный магматический щелочной массив (Алексеев, 2002; Ермолина и др., 2016).

Рассматривая техногенные влияния, необходимо отметить вклад доминирующих предприятий региона. Медно-никелевое производство способствует (Израэль и др., 1989; Моисеенко, Гашкина, 2010) поступлению выбросов и стоков, что влияет на равновесное распределение элементов. Помимо непосредственного воздействия, которое увеличивает содержания металлов в водах возможно и опосредованное влияние от предприятий — снижение pH природных вод, значительная деградация структурны органических гумусовых веществ и, как следствие, снижение их молекулярной массы и прочности связей с некоторыми ионами металлов (Дину, 2018).

Для моделирования процессов поступления элементов и последующего формообразования с достаточной степенью достоверности применяют как теоретические, так и экспериментальные методы оценки.

Наиболее распространены методы теоретических термодинамических оценок поступления элементов в водную среду и их последующая миграция. Особенно важна систем "порода–вода" как объект изучения. Из актуальных моделей распределения элементов по формам в системах стоит отметить следующие (Дину, 2018).

1. Модель термодинамических равновесий, которые являются результатом взаимодействия "вода-порода" (Шваров, МГУ). В основе программного расчетного моделирования лежит минимизация энергии Гиббса, что позволяет определить химический состав раствора, количественный состав равновесных ассоциаций твердых фаз при заданных условиях

2. NICA-Donnan модель, описывающая взаимодействия гетерофаз в природных водах на основе неравновесной конкурентной адсорбции и хемосорбции. Активно применяется для расчета распределения элементов в системе "вода—донные отложения", а также описания адсорбционных процессов на твердых природных носителях в открытой природной системе

Кроме того, достаточно широко известны в литературе работы по экспериментальному изучению миграции элементов из почвообразующих пород в воду (Glaskova et al., 2003; Алексеев и др., 2011; Новикова, Гаськова, 2013; Chincai et al., 2014; Savenko et al., 2017; Shan et al., 2019; Duan et al., 2019). В большинстве своем их цель - получение информации об увеличения выхода полезных/редких компонентов (благородные металлы, редкоземельные и трансурановые элементы и др.), а также для оценки степени опасности при выщелачивании элементов из шламов и шлаков, при неверном хранении шлама или шлака для окружающей среды (экологические изыскания). Подобная методология исследования крайне полезна с точки зрения анализа влияния антропогенных нагрузок и геохимических особенностей на механизмы поступления элементов и их распространения по формам в поверхностных водах. Тем не менее, вопрос о механизмах вымывания/выщелачивания элементов и последующее установление равновесия в условиях фоновых территорий, и воздействии органических веществ (в том числе деградированного органического вешества) в достаточной степени не изучен.

Целью проводимой работы было исследование процессов поступления и распределения широкого спектра элементов в воды озер при различном генезисе пород (геохимический состав) и в условиях различного антропогенного воздействия. Для оптимизации временного фактора и рассмотрения наибольших возможных эффектов вымывания применялись распространенные почвообразующие породы региона, а не соответствующая региону типичная почва. Для изучения вклада именно органической составляющей почвы при сильных техногенных нагрузках применялся метод параллельной экстракции в несколько ступеней от неорганических к органическим растворителям.

Нами рассмотрено 4 возможных сценария вымывания элементов в природные воды из породы:

1. Порода + вода (рН 5.5) как пример фоновых процессов вымывания элементов атмосферными осадками в природные воды;

2. Порода + серная кислота с целью оценки достаточно сильного антропогенного воздействия техногенных кислот из атмосферы (pH 4.0)

3. Порода + фульвокислоты для оценки геохимической роли фульвокислот (pH 3.0)

4. Воздействие на породу фульвокислотами, предварительно обработанными серной кислотой для оценки изменения протекторных свойств фульвокислот при достаточно сильном техногенном влиянии (pH 2.2).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Выбор и подготовка пород

Для эксперимента были выбраны два типа горных пород характерных для Кольского пол-ва: архейские граниты (Серебрянский и Териберский) и щелочные породы – фойяит и уртит Хибинского массива. Образцы горных пород подвергались раздроблению, методом квартования усреднялись и в них проводили определение химического элементарного состава рентгено-флюоресцентным методом и после разложения ICP-AES (макроэлементы) и ICP-MS (микроэлементы) техникой. Остатки измельченных образцов просеивали последовательно через сита 2-1, 1-0.5, 0.5-0.25, 0.25-0.1 и <0.1 мм. Из фракции 0.5-0.1 мм отбирали навески исследуемых горных пород для экстракции. Подготовку проб к анализу проводили методом многократного отмывания дробленой фракции пород в воде с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-1 для очистки дробленого материала от пылевидных частиц.

Основным преимуществом измельченных образцов до указанного размера является увеличение химически активной поверхности минералов и существенное ускорение процесса выщелачивания по сравнению с цельным образцом горной породы. Стоит отметить, что эксперименты с измельченной горной породой не могут полностью соответствовать природным процессам, но достаточно корректно проявляются основные тенденции миграции элементов из пород Кольского региона.

Методология эксперимента

Для моделирования природных процессов применяли три экстрагента или их смеси: 1) бидистиллированная вода с pH 5.5; 2) раствор серной кислоты (СК) с pH 4.0; 3) раствор фульвокислот (ФК), выделенных и подготовленных по стандартной методике Орлова и Тюрина (Бирюкова, Орлов, 2004) из почв Кольского полуострова, приуроченных к местам отбора образцов горных пород с pH 3.5, 4) раствор фульвокислот (ФК) предварительно обработанных (разрушенных) серной кислотой (pH 2.2). Соотношения объем экстрагента-масса навески были 1 : 1 и 2 : 1 для всех опытов, соответственно.

Изменения функциональных и физико-химических особенностей фульвокислот фиксировали методами ИК-спектрометрии (Nicolet), с помощью хроматографического измерения молекулярных масс (Agilent) и с помощью оценки изменения электрохимического потенциала (анализатор размера частица Malvern).

Эксперимент проведен в 2 возможных вариантах: динамическом и статическом. В ходе *стати*ческого эксперимента образец с аликвотой раствора оставляли в темном месте на 1, 3, 5, 7 нед. при комнатной температуре (в ходе эксперимента температура в комнате колебалась от 17.4 до 21.2° C). Отделение раствора от породы после опытов производилось путем фильтрования под вакуумом (размер пор 0.05 мкм) с помощью насоса, что позволяло извлекать ~95% жидкости. Далее прибавлялась новая порция экстрагента и процесс продолжался (постановка эксперимента согласно Алексеев, 2002).

Динамический эксперимент включал параллельное добавление экстрагентов в ряд емкостей, с последующим помещением емкостей в термостат и перемешиванием на шейкере до времени отбора. В каждой точке отбора изымалась одна из параллельных емкостей. Сроки отбора проб и их фильтрация соответствовали первому эксперименту.

Выборочно, для ряда проб были проведены дубли экспериментов, сопоставления результатов измерений показали высокую сходимость (не менее 95%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Минеральный и химический состав объектов исследования

Породообразующими минералами щелочных пород (фойяит, уртит) являются калиево-натриевые алюмосиликаты, с типичными примесями – оксидов железа, кальция, бария и стронция (табл. 1). Кислые магматические породы (граниты) характеризуются высокими содержаниями алюмосиликатов, из которых 1/3 часть – это кварц.

Согласно полученным данным, гранит Серебрянский оказался более выветрелым по сравнению с гранитом Териберским, на это указывает меньшее содержание калиевого полевого шпата (КПШ, микроклин) и большего содержания иллита — промежуточного минерала при переходе КПШ в каолинит в процессе выветривания. Образец выветрелого гранита в нашем эксперименте представляет собой уникальный пример влияния временного фактора на выщелачивание элементов из горных пород.

Фойяит и уртит слагают минералы, имеющие преимущественно калиево-натриевый алюмосиликатный состав (табл. 1). В образце уртита нефелин составляет более 80% породы и соотношение Na к K в последнем, соответственно, 4: 1, что обусловливает большее содержание оксидов Na и Al. Как показывает анализ, содержание примесей оксидов Fe и Ca в уртите выше, чем в фойяите, а концентрации оксидов K примерно равны для обеих щелочных пород (Самсонова, 1973).

Характерными второстепенными минералами для уртита являются апатит и титаномагнетит, в которых преобладает содержание фосфора и титана соответственно. Для фойяита второстепен-

ДИНУ, БАРАНОВ

1	n
n	U
~	~

Таблица 1. Минеральный (%) и химический (соединения в мас. %, элементы в мкг/г) составы почвообразующих пород

Компоненты	Фойяит	Уртит	Гранит Териберский	Гранит Серебрянский
Нефелин	26.8	82.4	_	_
КПШ (Микроклин)	36.0	0.8	28.2	18.7
Плагиоклазы	23.7	4.4	39.1	38.6
Кварц	_	_	31.3	28.2
Иллит	5.2	6.4	1.4	12.3
		Соединения	1	
Na ₂ O	9.7	15.3	4.2	4.1
Al_2O_3	11.0	20.8	10.9	14.5
P_2O_5	0.17	0.66	0.20	0.22
S _{общ}	0.018	0.027	0.040	0.030
K ₂ O	5.4	5.7	3.3	3.9
CaO	1.7	4.3	1.7	2.8
TiO ₂	1.12	2.45	0.61	0.55
MnO	0.21	0.091	0.056	0.071
Fe ₂ O ₃	3.2	4.1	3.9	4.0
2 5		Элементы		
V	45.5	112	31.2	32.0
Cr	34.7	39.1	63.1	58.5
Co	1.4	6.5	7.4	8.2
Ni	42.8	34.5	57.2	64.6
Cu	10.8	25.5	27.8	15.3
Zn	89.6	73.1	32.2	53.8
Pb	6.2	1.9	8.5	18.9
Ga	27.4	31.4	18.3	20.2
Rb	93.1	93.8	56.7	157
Sr	1950	994	186	258
Y	49.1	27.5	24.6	30.5
Zr	961	324	375	386
Nb	527	231	17.1	22.7
Ag	0.64	0.29	0.079	0.11
Sn	3.6	1.8	2.6	2.1
Ba	1972	103	1030	659
La	158	82.8	82.4	47.6
Ce	306	159	147	105
Pr	37.9	17.4	18.3	14.1
Nd	146	60.6	57.4	53.4
Sm	24.3	10.4	8.9	10.5
Eu	6.5	3.0	1.3	1.7
Gd	18.2	8.8	7.0	8.3
Tb	2.4	1.2	1.0	1.2
Dy	11.8	6.1	4.7	5.6

ными минералами являются цирконосиликаты, редкоземельные силикаты, силикатофосфаты, циркон, что наблюдается в табл. 1. Широко распространено изморфное замещение Са ионами Mn в альбите (типичный представитель группы плагиоклазов). Повышенное содержание оксида Mn в фойяите по сравнению с уртитом, соответствует содержанию плагиоклазов в горных породах. Различие в содержании S щелочных горных пород, главным образом, определяется образованием вторичного минерала по нефелину – натролита, главной примесью которого является S. Поэтому более высокое содержание S в уртите можно объяснить преобладанием нефелина при сравнении горных пород. Для фойяита акцессорным минералом является эвдиалит. в составе которого присутствуют примеси редкоземельных элементов. Вероятно, с этим связано большее содержание лантаноидов в фойяите по сравнению с уртитом (MacKenzie, 1957).

Примерно одинаковое количество оксидов основных петрогенных элементов в гранитах может быть объяснено равной составляющей K-Na минералов в составах пород. В иллитах гранитных пород часть ионов кремния в тетраэдрических пакетах замещена ионами Al, в граните Серебрянском иллита значительно больше, чем в другой пробе и, соответственно, Al тоже. В обоих образцах содержатся примерно равные количества оксида Р и Mn, что можно объяснить соответствующим соотношением примесей полиморфной модификацией кварца (кристобалита). Повышенные содержания окислов Са в граните Серебрянском могут быть связаны с гетеровалентным замещением ионов К в процессе преобразования микроклина в иллит при выветривании (Richet et al., 1982).

Проведенные анализы проб указывают на некоторые отличия в их составе, которые могут влиять на миграцию элементов. Наибольшее внимание при анализе полученных результатов будет направлено на физико-химические параметры и группировку элементов (щелочноземельные, редкоземельные, подгруппа Fe и т.д.).

Фульвокислоты, выделенные из типичных почв характеризовались следующими особенностями: повышенным содержанием кислородных фрагментов, в большей степени за счет присутствия карбоксильных и карбонильных фрагментов; азотсодержащими фрагментами за счет присутствия амидных групп, а также в меньшей степени углеводородными группами ароматического и алифатического ряда. Общее соотношение элементного состава O/N: 60% (кислородные группы) – 10% (азотные) Молекулярная масса фульвокислот (при выбранном pH 3.0–3.5) составляла около 15000–20000. При воздействии раствора серной кислоты на фульвокилоты происходили изменения в структуре природного полимера. Выявлено снижение молекулярной массы до максимальных 2000—5000, увеличение содержание кислородных групп (краевых активных функциональных групп). Уменьшение pH также влияет на изменение дзета-потенциала полимера: при pH более 3, заряд фульвокислот отрицательный, что влияет на большее сродство металлов к лиганду. При снижении величины pH до 2, выявлена более сильная конкуренция протона водорода и металлов за краевые группы, величина дзета потенциала группы с протонированным атомом кислорода смещается в положительную сторону.

Особенности химического состава водных растворов

К наиболее *общим показателям*, характеризующим состояние полученной системы можно отнести pH и электропроводность. На рис. 1, показаны значения pH для образцов кислых и щелочных горных пород. Согласно полученным данным выявлено наибольшее изменение величины pH при воздействии серной кислоты на породы Териберского гранита в первые дни эксперимента, в среднем скачек составляет от 3–4 единиц.

Многие авторы (Алексеев и др., 2011; Новикова и др., 2013; Duana, 2019) указывают именно на начальные этапы взаимодействия порода-вода с точки зрения активности элементов, наши результаты оценки изменения физико-химических параметров подтверждают эти выводы. Стоит отметить, что при взаимодействии воды со щелочными породами (пример фойяит) и кислыми породами (пример Териберский гранит) в условиях еженедельной смены экстрагента (эксперимент 1) градиент изменения рН значительно больше проявляется для кислых пород. В условиях выдерживания образцов в растворе определенное количество недель (эксперимент 2), подобного значимого различия в изменении величины pH не найдено. Можно предположить, что достаточная активность именно гранитного типа пород по отношению к нейтральным экстрагентам связана с расположением элементов в структуре твердого вещества.

Воздействие серной кислоты на фойяит и гранит Териберский проявляется в различии более чем на 1-цу величины pH в двух экспериментах. Тем не менее, в случае 1-го варианта эксперимента различия в указанном параметре минимальны как для кислых, так и для щелочных пород. В ходе 2-го эксперимента различия превышали 1 единицу.

Растворы фульвокислот — исходные и после разрушения серной кислотой — представляют собой наиболее стабильные с точки зрения изменения pH экстрагенты. Для обеих выбранных типов ФК выявлены не такие резкие скачки pH (не более 2 единиц) и достаточно стабильное (фиксированное) значения во все недели эксперимента.



Рис. 1. Изменение pH раствора (сред. знач.) в условиях проведения экспериментов 1 и 2: по оси у – недели эксперимента.

Последний факт указывает на некоторую возможную сходимость процессов при взаимодействии ФК и раствора серной кислоты.

Сравнение полученных значений электропроводности между вытяжками из кислых и щелочных пород указывает на более значимое изменение величины и, соответственно, содержания ряда компонентов для щелочных пород (пример фойяит): 43—96 мкСим в водной вытяжке и 34—62 мкСим в вытяжке серной кислоты. Для образцов гранита изменения величины электропроводности не такие резкие: при воздействии воды 45—59 и серной кислоты 48—67 мкСим, соответственно, что значительно ниже, чем в предыдущем примере. Подобная тенденция характерна и для других представителей щелочных и кислых пород.

Опираясь на данные об электропроводности можно сказать, что воздействие водного экстрагента эффективнее в пробах щелочных пород, а при воздействии неорганического кислотного реагента — в образцах кислых пород.

Сравнивая образцы фойяита и уртита, а также гранитов Териберского и Серебрянского стоит отметить, что изменения величин pH и электропроводности при экспериментах с ними сопоставимы. Наиболее значимые различия в величинах pH выявлены при обработке ФК образцов гранита (около 0.5–0.7), для ФКдестр. и других образцов различия не превышали 0.2–0.3 единиц pH. Содержания некоторых *химических элементов* в сернокислотных и водных вытяжках отражены в табл. 2 (здесь и далее данные представлены с учетом суммирования в эксперименте 2). В качестве примера представлены образцы гранита Териберского и фойяита, которые являются репрезентативными представителями кислых и щелочных горных пород. С целью оптимальной подачи результатов выбраны наиболее важные 3 периода эксперимента.

Согласно полученным данным, щелочные породы характеризуются большей миграционной активностью элементов в заданных условиях, чем кислые породы. Сравнивая воздействие растворителей – серной кислоты и воды на 2 принципиально разных типа пород была выявлена преобладающая миграция элементов в кислой среде. При сравнении воздействия сернокислотной и водной вытяжек на породы, можно говорить о большей роли водной миграции для щелочных пород и сернокислотной миграции для гранитных пород. В особенности это проявляется для переходных металлов и рассеянных элементов.

Анализируя общие данные, характерные для всех экспериментов возможно выделить группы элементов с определенной динамикой поступления — в первые недели активно перемещаются щелочные и щелочноземельные металлы. Можно заключить, что после первой обработки образцов

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ГУМУСОВОЙ ПРИРОДЫ

		Фойяит		Гранит Териберский		
Элемент	1 неделя	3 недели	7 недель	1 неделя	3 недели	7 недель
		1	B	ода	1	
Ca	3353	4433	8053	10652	16279	23025
Mg	0	185	739	483	1036	1884
Na	14829	25196	48 148	3455	3996	6838
K	3981	6240	29958	2276	4105	39819
Si	4036	5440	37796	5913	6298	8586
Cr	0	0.0	18.8	0.0	0.0	0.0
Mn	8.1	13.1	249	4.2	1003	23.6
Fe	0.0	0.0	2624	0.0	0.0	133
Al	538	453	12238	153	96.0	246
Ni	10.8	0.0	8.7	0.0	0.0	2.5
Cu	0.0	0.0	17.2	0.0	0.0	6.3
Pb	1.1	12.8	16.5	0.43	0.39	1.5
Zn	78.3	158	67.4	12.4	0.0	36.4
Rb	7.09	10.47	34.99	4.45	5.64	9.19
Y	0.80	0.46	30.01	0.11	0.49	1.18
Zr	2.77	2.63	124.56	0.36	0.47	0.36
Nb	2.44	2.59	154.22	0.24	0.24	0.24
Mo	24.37	39.72	83.52	3 79	3.18	7.10
Δσ	0.09	0.00	1.28	0.00	0.08	0.33
Cd	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.33
Sn	0.57	0.51	1 19	0.00	0.00	0.39
Sh	0.72	1 10	1.19	0.49	0.55	0.59
50 Cs	0.04	0.05	0.35	0.00	0.00	0.04
C3 [a	2 74	2 20	112 53	1.60	0.00	3.05
	5.58	3.88	207.69	2.60	0.62	3.00
Dr.	0.62	0.43	207.09	0.13	0.03	0.60
Na	0.02	0.43	23.90	0.13	0.14	2.13
Sm	2.30	0.33	93.03 14.08	0.13	0.43	2.13
5111	0.41	0.33	14.08	0.13	0.12	0.33
Eu Cd	0.09	0.07	3.70	0.00	0.01	0.03
Uu Th	0.28	0.24	10.88	0.03	0.10	0.23
	0.04	0.03	1.43	0.00	0.01	0.03
Uy Uo	0.1/	0.11	1.07	0.02	0.00	0.10
Fr.	0.03	0.02	1.20	0.00	0.01	0.03
El Tm	0.14	0.04	2.94	0.00	0.02	0.10
1111 Vb	0.01	0.01	0.33	0.00	0.01	0.01
10	0.03	0.03	1.99	0.00	0.01	0.04
LU 11£	0.01	0.00	0.25	0.00	0.00	0.01
	0.09	0.13	3.88	0.02	0.03	0.02
1a	0.06	0.12	4.41	0.00	0.00	0.00
W D4	1.40	2.00	3.91	0.96	0.49	1.08
Pt	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00
Au	0.00	0.00	0.34	0.03	0.00	0.00
11	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02
B1	0.26	0.08	0.17	0.05	0.05	0.06
Th	0.50	0.42	14.43	0.06	0.02	0.35
U	0.37	2.35	12.26	2.83	7.14	16.00

Таблица 2. Содержание химических элементов в вытяжках из щелочных и кислых пород (мкг/л)

Таблица 2. Окончание

Φ		Фойяит	Фойяит		Гранит Териберский		
Элемент	1 неделя	3 недели	7 недель	1 неделя	3 недели	7 недель	
			серная	кислота			
Са	4475	5370	8301	11 123	47738	45340	
Mg	148	211	682	450	2392	2999	
Na	20147	28419	52331	3102	9286	12553	
Κ	5712	7645	39806	1946	41 163	57213	
Si	5603	6665	29459	6885	9068	6134	
Cr	0.0	0.0	9.0	0.0	0.0	0.0	
Mn	10.9	17.7	174.1	4.2	75.7	33.5	
Fe	0.0	0.0	1883	0.0	0.0	0.0	
Al	370	679	8086	206	104	68.1	
Ni	0.0	3.0	9.7	0.0	11.9	6.0	
Cu	0.0	0.0	17.0	0.0	20.1	19.3	
Pb	1.7	1.7	11.8	0.0	2.5	7.4	
Zn	0.0	11.0	146.2	0.0	51.5	21.2	
Rb	8.85	12.70	31.96	4.00	12.85	21.79	
Y	0.66	1.13	19.45	0.16	0.90	1.68	
Zr	2.62	6.32	88.34	0.77	0.42	0.32	
Nb	2.41	5.99	90.51	0.55	0.27	0.24	
Mo	25.69	40.21	73.42	3.35	3.47	8.89	
Ag	0.00	0.22	0.85	0.00	0.09	0.27	
Cd	0.00	0.00	0.36	0.00	0.68	0.30	
Sn	0.50	0.68	0.63	0.47	0.90	0.29	
Sb	0.83	1.20	1.28	0.57	0.37	0.50	
Cs	0.04	0.07	0.30	0.00	0.02	0.02	
La	2.47	3.85	72.56	1.16	0.87	1.02	
Ce	4.62	7.46	131.90	1.70	0.60	0.83	
Pr	0.57	0.88	16.69	0.21	0.16	0.20	
Nd	2.03	3.08	61.20	0.68	0.58	0.76	
Sm	0.33	0.62	9.25	0.21	0.11	0.15	
Eu	0.08	0.14	2.51	0.03	0.01	0.01	
Gd	0.26	0.43	7.09	0.12	0.09	0.14	
Tb	0.04	0.06	0.92	0.01	0.01	0.02	
Dy	0.14	0.25	4.58	0.05	0.07	0.12	
Но	0.03	0.05	0.78	0.01	0.02	0.05	
Er	0.08	0.10	1.93	0.02	0.05	0.17	
Tm	0.01	0.01	0.23	0.00	0.00	0.02	
Yb	0.04	0.05	1.27	0.01	0.01	0.09	
Lu	0.00	0.01	0.16	0.00	0.00	0.02	
Hf	0.11	0.22	2.75	0.05	0.04	0.02	
Та	0.10	0.14	2.72	0.00	0.00	0.00	
W	1.40	1.99	2.86	0.90	0.24	0.99	
Pt	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	
Au	0.00	0.00	0.16	0.03	0.00	0.00	
Tl	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.05	
Bi	0.08	0.11	0.14	0.00	0.17	0.10	
Th	0.38	0.70	9.19	0.06	0.00	0.07	
U	0.54	2.84	11.71	2.06	7.08	29.47	

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ГУМУСОВОЙ ПРИРОДЫ

		Фойяит		Гранит Териберский		
Элемент	1 неделя	3 недели	7 недель	1 неделя	3 недели	7 недель
			Φ	Ж		
Cr	35	36.0	40.0	20.4	20.4	20.8
Mn	85.0	13.1	249	1050.0	1049	1028.0
Fe	30000.0	35000.0	45000	1350.0	1345.5	1452
Al	78000	80654	80248	2450	2650.0	2680
Ni	88.6	90.4	91.6	16.8	18.9	19.2
Cu	65.2	68.0	65.2	118.9	120.6	125.0
Pb	31.6	32.4	33.0	3.25	3.84	3.8
Zn	325.0	326	328.5	95.6	98.9	100.0
Rb	0.56	0.60	0.70	0.89	0.90	1.00
Cs	1.30	1.10	1.20	0.20	0.20	0.20
La	115.60	115.80	116.00	32.60	40.60	41.00
Th	20.00	26.30	25.60	2.60	2.50	2.50
U	18.20	16.20	19.00	22.50	23.00	23.00
	Фойяит Гранит Териберский					
Элемент	1 неделя	3 недели	7 недель	1 неделя	3 недели	7 недель
	ФК дестр.					
Cr	5.5	5.5	5.3	10.0	11.0	10.0
Mn	180.0	185.0	200.0	40.0	40.0	40.0
Fe	2200.0	2000.0	2220	250.0	250.0	260.0
Al	12000	12680	12950	350	325	365.0
Ni	65.0	65.0	62.0	70.0	70.0	72.0
Cu	22.0	22.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Pb	50.1	50.0	50.2	60.0	60.0	62.0
Zn	175.0	170.0	170.0	30.0	30.0	30.0
Rb	0.16	0.20	0.20	0.50	0.50	0.50
Cs	0.10	0.10	0.10	0.50	0.50	0.50
La	80.00	80.00	89.00	2.00	2.00	2.00
Th	12.00	12.00	12.00	1.00	1.00	1.00
U	177.00	17.00	17.00	32.00	32.00	32.00

Таблица 3. Влияние органических веществ на вышелачивание элементов (мкг/л)

растворами, на поверхности образовывается выщелоченный слой и далее происходит реакция с новообразованным слоем иного состава, обедненного щелочными и щелочноземельными элементами. В этот же период (1–3 дата отбора) происходит обогащение элементами группы лантаноидов и актиноидов и некоторыми ионами металлов (Pb, Zn), как сопутствующих основным компонентам.

В завершении процессов (4 точка отбора) широкий ряд ионов переходных металлов вымывается (Fe, Ni, Cd и т.д.) и поступают в элюент. Некоторые редкоземельные элементы характеризуются максимальным выщелачиванием в середине эксперимента (2 или 3 нед.) с последующим спадом концентрации в вытяжках, что может свидетельствовать о протекании физико-химических процессов и изменении равновесия в растворах.

Влияние ФК (табл. 3) проявляется в увеличении степени выщелачивания всех элементов — для ионов Fe, Al (более 10 раз) и других элементов. В ходе выщелачивания, вне зависимости от недели обработки происходит буферирование системы.

Воздействие ФК после деструкции серной кислотой, которая формирует более положительный дзета-потенциал системы, проявляется в снижение степени выщелачивания для ряда элементов — в особенности Fe, Al.

Несмотря на более интенсивное вымывание элементов исходными фульвокилотами, для ряда

ионов металлов выявлено увеличение миграционной активности после воздействия $\Phi K_{\text{дестр}}$ – Pb, Cu. Для Cr и Mn миграционная способность становится сопоставима с экспериментальным воздействием только серной кислоты. Это может быть связано с раскрытием активных центров органических веществ, а также более предпочтительной для выбранных металлов молекулярной массой.

Статистический анализ

Статистическая обработка полученных данных позволила наиболее информативно проследить влияние геохимического фактора (корреляционный анализ) и влияние техногенных параметров (дискриминантный анализ).

Результаты корреляционного анализа указывают на большую достоверную связь (не менее 0.85) между рассеянными элементами (ряд La-Lu) и элементам подгруппы Cr, Fe, а также переходными металлам — Ni, Cu, Pb, Co для щелочных пород. Особенно высока корреляция для уртита. Различия 2 видов щелочных пород проявляются также в большем коэффициенте корреляции между переходными элементами (ряд тяжелых металлов Cu–Pb) для пород фойяита.

Для кислых пород выявлены высокие корреляшионные показатели трансурановых элементов со щелочными, щелочноземельными элементами, элементами подгруппы Fe, Cr а также переходными металлами – Ni, Cu, Co и т.д. Более выветрелый Серебрянский гранит характеризуется большим сродством некоторых рассеянных элементов (Tm-Ta) к ионам переходных металлов (не менее 0.9). Тем не менее, значимых различий между поведением элементов при выщелачивании из Серебрянского и Териберского гранитов не найдено. Можно заключить, что более выветрелый образец характеризуется примерно теми же способностями к выщелачиванию, что и другой гранит. Найденные закономерности можно связать с геохимическими особенностями распределения основных и ассоциативных элементов в породах.

Дискриминантный анализ показал влияние каждого типа растворителей на щелочные и кислые породы. Для примера (на рис. 2) представлены данные о процессах вымывания из фойяита и Териберского гранита. Результаты канонической визуализации показали явное различие в обработке серной кислотой и водой для двух типов пород (симметрия относительно обеих осей) и достаточно сходные механизмы воздействия ФК любого типа (в центре 4 группы). Несмотря на близость механизмов воздействия ФК, каждый из вариантов обработки характеризуется своей микро-группой на графике. Согласно данным о дискриминирующих параметрах, наибольший вклад (коэффициент от 10 и выше) у рассеянных элементов, pH, а также ионов тяжелых металлов. Можно заключить, что воздействие любых из ФК основано на механизмах комплексообразования примерно равной силы относительно активных центров, а различия связаны с уникальными функциональными особенностями природного полимера, его координационными возможностями дзета-потенциал, молекулярный вес и т.д.

Кинетика процессов перемещения

Реакции породы с растворителями характеризуются различной скоростью вымывания и порядком реакции относительно конкретных элементов. Естественно, воздействие экстрагентов различной кислотно-основной и окислительновосстановительной силы изменяет механизм реакции сложной системы. Небольшая выборка точек не позволяет делать подробные выводы и сложные расчеты скоростей перемещения элементов. Но, возможность описать тенденции в кинетике перемещения существует. Говоря о порядках реакций, стоит отметит, что реакции 1-го порядка относятся к необратимым механизмам, 2 и 3, соответствуют более сложным окислительно-восстановительным реакциям и реакциям комплексообразования, с определенной долей обратимости.

При воздействии воды с щелочными и кислыми породами для групп элементов прослеживается следующая тенденция: щелочные, щелочноземельные, анионогенные — преимущественно реакция 1-го порядка, для элементов подгруппы Fe, лантоноидов и актиноидов — 2-го порядка, элементы подгруппы Cr — реакции 3 порядка.

Кислотно-основные свойства серной кислоты проявляются в большем влиянии на ряд элементов (тяжелые металлы, As, S), миграция большинства соответствует реакции 1-2 порядка, либо смещается в сторону 2-го порядка (анионогенные элементы).

Рассматривая весь массив данных, выявлено, что влияние ΦK и $\Phi K_{\text{дестр}}$ способствуют смещению порядка реакции в сторону 2 и 3, т.е. более сложных механизмов взаимодействия между породой и экстрагентом. Mn, Cr, Fe и др. переходные металлы характеризуются наиболее смешенным типом взаимодействия со всеми экстрагентами, что можно связать с изменениями их степеней окисления.

Распределение элементов по формам в сложных системах

Несмотря на сложность полученной водной системы, для наиболее значимых модельных экспериментов можно выстроить ряды сродства ме-



Параметр	Критерий Уилкса	<i>F</i> - включения	р	<i>R</i> ²
pН	0.000011	13.2	0.000077	0.28
Ca	0.000009	8.8	0.466086	0.27
Mg	0.000011	7.5	0.000369	0.18
Sr	0.000002	5.2	0.001919	0.23
K	0.000006	3.45	0.017137	0.25
Na	0.0000012	7.6	0.000369	0.25
Si	0.000008	10.6	0.000088	0.22
Mn	0.000007	2.3	0.161800	0.20
Al	0.0000011	7.5	0.000635	0.18
Pb	0.000009	9.3	0.000045	0.15
Ba	0.000005	4.5	0.002120	0.20
Zn	0.000065	12.5	0.0000013	0.23
Nb	0.000007	10.5	0.000075	0.22
Мо	0.000004	9.4	0.422068	0.23
La	0.000003	12.0	0.000065	0.25
Ce	0.000006	15.6	0.000002	0.28
Th	0.000012	11.2	0.000005	0.25
U	0.000002	10.0	0.000009	0.25

Рис. 2. Дискриминантный анализ с канонической визуализацией для фойяита (щелочная порода) и гранита Териберского (кислая порода).

таллов к органическому веществу. Водные вытяжки и воздействие серной кислотой способствуют образованию соответствующих равновесий между неорганическими соединениями, что не так усложняет расчеты.

Наиболее интересны воздействия ФК и ФК_{дестр} как примеры: в первом случае, воздействия органических веществ гумусовой природы, во втором, влияния антропогенных факторов на процессы формирования равновесных форм. В этих случаях наиболее явно прослеживается конкуренция ионов металлов за неорганические и органические лиганды.

Полученные с помощью моделирование (программа Acidformmet) ряды активности металлов (PAM) относительно фульвокислот следующие:

$$\Phi K$$

Fe > Al > Cu = Ni > Pb > Zn > Cr = Mn,
$$\Phi K_{\text{дестр}}$$

Fe = Cu, Pb > Al > Ni > Mn > Cr.

Влияние серной кислоты (воздействие на ФК при деструкции) на молекулярную массу и элек-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

трохимический заряд ФК проявляется в изменении РАМ, в том числе и в зависимости от физикохимических особенностей ионов металлов. Несмотря на доминирующие позиции ионов Fe, роль более низкомолекулярных фракций ФК проявляется в снижении степени связывания большой группы элементов. В тоже время ФК, разрушенные серной кислотой, создают возможность большей инактивации ионов Pb и Cu.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования по воздействию различных экстрагентов на породы позволили выявить ряд геохимических и техногенных особенностей миграции элементов. В ходе работы найден наибольший "отклик" щелочных пород на воздействие водного экстрагента (как пример фоновых атмосферных осадков) и на кислые породы неорганического кислотного реагента (как пример сильных техногенных воздействий) для рассеянных элементов. Влияния ФК и ФК_{лестр} проявляются в значительном изменении миграционной активности большой группы элементов.

Применение дискриминантного анализа с канонической визуализацией показали явное различие при обработке серной кислотой и водой для двух типов пород (симметрия относительно обеих осей) и достаточно сходные механизмы воздействия ΦK любого типа (в центре близкие 4 группы). Наиболее значимыми факторами, определяющими различия в экспериментах, являются рассеянные элементы, pH, а также ионы некоторых тяжелых металлов.

В период длительного взаимодействия раствора с породой буферные свойства активнее проявляются у кислой горной породы с преобладающим количеством глинистых минералов. В короткий период взаимодействия образца горной породы с раствором буферные свойства проявляются у щелочной породы активнее за счет преимущественного вступления в реакцию на границе раствор\порода обменных катионов.

Воздействие разрушенной ФК несколько изменяет РАМ, увеличивая способность к образованию комплексов для ионов Рb и Cu, и снижая для ионов Fe и Al.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 18-77-00018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В.А. (2002) Кинетика и механизмы реакций полевых шпатов с водными растворами. М.: ГЕОС, 256 с.

Алексеев В.А., Кочнова Л.Н., Бычкова Я.В., Кригман Л.В. (2011) Экспериментальное исследование извлечения нормируемых элементов водой из загрязненных пород. *Геохимия*. (12), 1317-1342.

Alekseyev V.A., Kochnova L.N., Bychkova Y.V., Krigman L.V. (2011) Extraction of hazardous elements by water from contaminated rocks: an experimental study. *Geochem. Int.* **49**(12), 1239-1262.

Бирюкова О.Н., Орлов Д.С. (2004) Содержание и состав гумуса в основных типах почв России. *Почвоведение*. (2), 171-188.

Ермолаева В.Н., Михайлова А.В., Когарко Л.Н., Колесов Г.М. (2016) Выщелачивание редкоземельных и радиоактивных элементов из щелочных пород Ловозерского массива (Кольский полуостров). *Геохимия*. (7), 651-658.

Ermolaeva V.N., Mikhailova A.V., Kogarko L.N., Kolesov G.M. (2016) Leaching rare-earth and radioactive elements from alkaline rocks of the Lovozero massif, Kola Peninsula. *Geochem. Int.* **54**(7), 633-639.

Дину М.И. (2018) Геохимические особенности распределения элементов по формам существования в озерах Европейской территории России и Западной Сибири. *Геохимия*. (10), 988-997.

Dinu M.I. (2018) Geochemical specifics of the distribution of elements between their forms in lakes in the European part of Russia and Western Siberia. *Geochem. Int.* **56**(10), 1036-1045.

Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я. и др. (1983) Кислотные дожди. Л.: Гидрометеоиздат, 206 с.

Колесов Г.М., Ермолаева В.Н., Михайлова А.В., Когарко Л.Н. (2012) Гидрогели как новые концентраторы редкоземельных и радиоактивных элементов после их выщелачивания из пород Ловозёрского массива при ИНАА определении. *Геохимия*. (10), 333-336.

Kolesov G.M., Ermolaeva V.N., Mikhailova A.V., Kogarko L.N. (2012) Hydrogels as new rare-earth and radioactive elements after their leaching from the rocks of the Lovozero massif during INAA determination. *Geochem. Int.* **50**(3), 304-307.

Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2010) Формирование химического состава озер в условиях изменения окружающей среды. М.: Наука, 268 с.

Новикова С.П., Гаськова О.Л. (2013) Влияние природных фульвокислот на растворимость сульфидных руд (экспериментальное изучение). *Геология и геофизика*. **54**(5), 665-675.

Самсонова Н.С. (1973) Минералы группы нефелина. М.: Наука, 155 с.

Chuncai Z., Guijian L., Ting F., Ruoyu S., Dun W. (2014) Leaching characteristic and environmental implication of rejection rocks from Huainan Coalfield, Anhui Province, China. *JGE*. **143**, 54-63.

Duan P., Wang W., Sang S., Tang Y., Liang B., Zhao X. (2019) Leaching behavior and organic affinity of potentially toxic elements V, Cr, Mo, and U in flotation-cleaned coal from the Ganhe Mine, China. *JGE*. **200**, 152-158.

Gaskova O.L., Bessonova E.P., Bortnikova S.B. (2003) Leaching experiments on trace element release from the arsenic-bearing tailings of Khovu–Aksy (Tuva Republic, Russia). *Appl. Geochem.* **18**(9), 1361-1371.

MacKenzie W.S. (1957) The crystalline modifications of NaAlSi₃O₈. *Am. J. Sci.* **255**, 481-516.

Richet P., Bottinga Y., Deniélou L., Petitet J.P., and Téqui C. (1982) Thermodynamic properties of quartz, cristobalite, and amorphous SiO_2 : drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46**, 2639-2658.

Savenko A.V., Savenko V.S., Dubinin A.V. (2017) Leaching of trace elements from the rocks under action of organic acids. *Mosc. Univers. Bull. Geol.* **4**(6), 66-73.

Shan Y., Wang W., Qin Y., Gao L. (2019) Multivariate analysis of trace elements leaching from coal and host rock. *Groundwater for Sustainable Development*. (8), 402-412.

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛЫХ ДРЕНАЖНЫХ ВОД В ОТВАЛАХ СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

© 2022 г. В. А. Алексеев*

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alekseyev-v@geokhi.ru Поступила в редакцию 23.09.2020 г. После доработки 17.03.2021 г. Принята к публикации 22.03.2021 г.

Выполнен критический анализ экспериментальных и расчетных исследований по актуальной экологической проблеме образования кислых дренажных вод в отвалах сульфидсодержащих пород. Упор сделан на оценку причин изменения скорости окисления пирита (r), самого распространен-ного сульфида. Зависимости r от температуры, pH, содержаний O₂ и Fe³⁺ в растворе оказались чуть ли не единственными, выраженными в виде уравнений. Медленная стадия окисления Fe²⁺ в кислых растворах не может контролировать r в природных условиях, т.к. она ускоряется железоокисляюшими бактериями. Величина r изменяется также в зависимости от вида и содержания изоморфных примесей в пирите, уменьшается под влиянием некоторых лигандов, других сульфидов (гальванический эффект), а также с течением времени. Влияние времени обычно объясняется образованием поверхностного протектирующего слоя продуктов реакции, но может иметь и другое объяснение, а именно, растворение (исчезновение) поверхностных дефектов. В зависимости от содержания и активности минералов, произволящих и нейтрализующих кислоту, выветривание отвалов может протекать с образованием кислых или близнейтральных растворов. Тот или иной сценарий прогнозируется с помощью статических и кинетических тестов, которые имеют существенные недостатки, связанные с различиями лабораторных и полевых условий. Привлечение для этой цели математического моделирования перспективно, но пока ограничено вследствие упрощения моделей и погрешностей расчетов. Тем не менее, моделирование убедительно показало, что величина r в отвалах определяется скоростью доставки О₂, которая в свою очередь зависит от размера пор, степени заполнения пор водой, градиентов температуры и давления. Для предотвращения и рекультивации кислых дренажных вод используют материалы, которые изолируют отдельные зерна сульфидов (микроинкапсуляция) или весь отвал от проникноверия O_{2} , щелочные материалы, нейтрализующие кислоту, бактерициды, понижающие активность железоокисляющих бактерий, а также биореакторы, где под действием сульфат-редуцирующих бактерий происходит осаждение сульфидов металлов.

Ключевые слова: кислый дренаж пород, отвалы сульфидсодержащих пород, скорость окисления пирита, влияющие параметры

DOI: 10.31857/S0016752522010022

введение

При добыче полезных ископаемых вблизи шахт и карьеров образуются отвалы вскрышных пород, содержащие сульфиды. Выветривание сульфидных минералов с участием кислорода и воды приводит к образованию кислых вод, обогащенных нормируемыми элементами (Замана, Чечель, 2014; Рыбникова, Рыбников, 2019; Bowell et al., 1999; Evangelou, Zhang, 1995; Nordstrom et al., 2015). Этот процесс называется кислым шахтным дренажом (КШД) или кислым дренажом породы (КДП). В зарубежной литературе аналогами являются термины acid mine drainage (AMD) или acid госк drainage (ARD). Разгрузка кислых вод в водоносные горизонты, реки и озера создает угрозу здоровью людей, животных, растений и может приводить к нарушению экологического баланса. Выполнены экспериментальные исследования механизмов и скоростей окислительного растворения (далее просто окисления) сульфидов, в первую очередь наиболее распространенного пирита (Chandra, Gerson, 2010; Wang et al., 2019; Williamson, Rimstidt, 1994). В результате обнаружены зависимости и параметры. влияющие на скорость окисления пирита (r). Некоторые из этих зависимостей, выраженные в виде уравнений, используются при математическом моделировании процесса окисления сульфидов в отвалах и хвостах (Gerke et al., 1998; Molson et al., 2005; Romano et al., 2003; Wunderly et al., 1996). При этом возникают дополнительные зависимости и параметры, влияющие на r. Целью настоящей работы является критический анализ экспериментальных и расчетных исследований проблемы образования КДП. Акцент сделан на влияющие процессы, их эффективность, механизмы и параметры, а также на нерешенные вопросы, связанные с достоверностью прогнозов. В конечном итоге хотелось бы прояснить вопрос: какие существуют узкие места, которые мешают расчетным методам адекватно предсказывать эволюцию КДП? Важной частью исследований КДП является также разработка способов уменьшения скоростей окисления сульфидов в отвалах (Naidu et al., 2019; Pozo-Antonio et al., 2014; Skousen et al., 2019). Большое число существующих публикаций по КДП трудно совместить с ограниченным объемом журнальной статьи. Поэтому каждый параметр или фактор, влияющий на r, иллюстрирован здесь ограниченным числом ссылок, которые, тем не менее, показывают характерную степень влияния.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ ПИРИТА

Наиболее распространенным сульфидным минералом в земной коре (и, соответственно, в шахтных отвалах) является пирит (FeS₂), поэтому основное внимание при исследовании проблемы КДП уделяется этому минералу. В присутствии кислорода (O₂) пирит растворяется в воде по реакциям (Chandra, Gerson, 2010; Evangelou, Zhang, 1995; Singer, Stumm, 1970):

 $\text{FeS}_2 + 3.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+, \quad (1)$

$$Fe^{2+} + 0.25O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 0.5H_2O,$$
 (2)

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+.$$
 (3)

По реакции (1) пиритная сера S(-I) окисляется до сульфата, а железо переходит в раствор, не меняя валентность. Растворенное железо (Fe²⁺) окисляется кислородом по реакции (2) до Fe³⁺, который выпадает в осадок в виде гидроксида Fe(OH)₃ по реакции (3). В кислых растворах, где растворимость Fe(OH)₃ довольно высока, в растворе по реакции (2) накапливается трехвалентное железо Fe³⁺, которое становится основным окислителем пирита, т.е. вместо реакции (1) протекает реакция (4):

Реакции (2) и (4) описывают цикл, в котором Fe^{2+} сначала окисляется до Fe^{3+} кислородом, а затем Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} пиритом. Этот цикл повторяется многократно на протяжении всего процесса окисления пирита (Singer, Stumm, 1970). Реакции (1), (2) и (4) протекают вдали от

равновесия, т.е. при отсутствии заметной скорости обратной реакции, а реакция (3) является обратимой реакцией растворения-осаждения. Максимальная степень окисления серы (VI) в виде сульфата по реакциям (1) и (4) характерна лишь для кислых растворов. С повышением рН увеличивается доля менее окисленных форм серы: тиосульфатов, политионатов, сульфитов, элементарной серы (Chandra, Gerson, 2010). Вместе с Fe(OH)₃ иногда образуется гидрооксисульфат FeOHSO₄ гетит FeOOH (Todd et al., 2003), швертманит $Fe_8O_8(OH)_6SO_4$ и ярозит $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (Nordstrom et al., 2015). Тем не менее, для вычисления скорости окисления пирита обычно используют общую реакцию, которая представляет собой сумму реакций (1)-(3) или (4), (2) и (3):

Масса пирита, окислившегося в экспериментах (в изолированных или проточных реакторах), обычно измеряется по содержанию сульфата в растворе с учетом стехиометрии реакции (5). Нормирование этой массы к единице времени и площади поверхности дает скорость окисления пирита. Мольное отношение S/Fe в пирите несколько отклоняется от 2 вследствие присутствия изоморфных примесей Ag, As, Au, Bi, Co, Ni, Pb, Sb, Zn и других элементов (Abraitis et al., 2004). Колебания их содержания вызывает изменение электрической проводимости пиритов на 4 порядка вплоть до смены типа электрической проводимости, что влияет на скорость его окисления (Chandra, Gerson, 2010). Высокие содержания примесей обычно увеличивают скорость окисления пирита, но расхождения в скоростях окисления разных образцов пирита обычно не превышают одного порядка (Rimstidt, Vaughan, 2003; Williamson, Rimstidt, 1994).

На основании экспериментальных исследований выведены разные уравнения скорости, суммированные в обзорах (Chandra, Gerson, 2010; Wang et al., 2019). Их анализ показал, что для практического применения лучше подходят следующие уравнения, полученные в результате критического обобщения разных кинетических данных для 25°C (Williamson, Rimstidt, 1994):

$$r = 10^{-8.19} m_{DO}^{0.5} m_{\rm H^+}^{-0.11},$$
(6)

$$r = 10^{-6.07} m_{\rm Fe^{3+}}^{0.93} m_{\rm Fe^{2+}}^{-0.4}, \tag{7}$$

где *r* — скорость окисления пирита (моль $M^{-2} c^{-1}$), *m* — моляльности (моль/кг) растворенных компонентов, обозначенных подстрочными индексами (*DO* — растворенный кислород). Уравнение (6) описывает окисление пирита растворенным кислородом, уравнение (7) — трехвалентным железом. Область pH составляет 2—10 для уравнения (6) и 0.5-3.0 для уравнения (7). Последнее ограничение связано с удалением окисленного железа из раствора при более высоких рН в результате его осаждения в виде гидроксида Fe(III) по реакции (3) (Yu et al., 2002). Поскольку реакции (1) и (4) протекают параллельно, общая скорость окисления пирита может быть представлена суммой уравнений (6) и (7). При pH < 3 основной вклад в общую скорость дает уравнение (7), а при pH > 3 уравнение (6) (рис. 1а). Сильная зависимость lgr от pH при pH < 3 на рис. 1а объясняется одновременным изменением концентрации Fe³⁺ в равновесии с гидроксидом Fe(III). При pH > 3 величина *г* лишь незначительно увеличивается с увеличением pH, а уменьшение содержания О2 на два порядка вызывает уменьшение *r* на порядок (рис. 1а).

Чтобы учесть влияние температуры, в правую часть уравнений (6) и (7) следует добавить сомножитель (Palandri, Kharaka, 2004):

$$\exp\left[\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right],\tag{8}$$

где E_a — энергия активации реакции, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Экспериментальные значения E_a для реакций (1) и (4) имеют большой разброс (возможно влияние скорости перемешивания, pH, температурного диапазона), но в среднем близки к 56 кДж/моль (Chandra, Gerson, 2010; Wang et al., 2019). Расчеты с этим значением E_a показали, что с увеличением температуры от 0 до 70°С величина *r* увеличивается на 2 порядка. Диапазон 0—70°С вполне реален для природных условий: от температуры замерзания воды до температуры разогрева внутренней части отвала самой реакцией (Lefebvre et al., 2001а).

Скорость окисления Fe^{2+} кислородом в растворе по реакции (2) при 25°С описывается следующими уравнениями (Singer, Stumm, 1970; Stumm, Lee, 1961):

$$-dm_{\rm Fe^{2+}}/dt = km_{\rm Fe^{2+}}m_{\rm OH^{-}}^2P_{\rm O_2},\tag{9}$$

$$-dm_{\rm Fe^{2+}}/dt = k' m_{\rm Fe^{2+}} P_{\rm O_2},$$
 (10)

где P_{O_2} – парциальное давление кислорода (атм), $k = 8.0 \times 10^{13} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ атм.}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k' = 1.0 \times 10^{-7} \text{ атм.}^{-1} \text{ мин}^1$. Уравнения (9) и (10) пригодны для pH > 4.5 и < 3.5 соответственно. В работе (Millero et al., 1987) скорость этой реакции измерена в более щелочной области (pH 5–9) при температурах 5–45°C в чистой и морской воде. В кислых растворах скорость реакции (2) очень низка (линия 2 на рис. 16), но с повышением pH скорость реакции резко возрастает (линия 1 на рис. 16). Например, для уменьшения концентрации 0.001 *m* раствора Fe²⁺ в 2 раза при pH < 3.5 нужно 60 лет, а при pH 5.5 лишь 2.86 сут. (Pesic et al., 1989).

Некоторые ацидофильные бактерии являются сильными катализаторами реакции (2), т.к. ис-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

пользуют ее энергию для своей жизнедеятельности. Наиболее распространенными и изученными среди них являются Acidithiobacillus (panee Thiobacillus) ferrooxidans. Эти бактерии активны при pH 1.5-5 и 5-55°C с максимальной активностью при рН 3 и 30°С (Jaynes et al., 1984). В этих условиях скорость реакции (2) растет пропорционально массе бактерий (Pesic et al., 1989) и может повышаться более чем в 106 раз по сравнению с небактериальным окислением (линия 3 на рис. 1б). Это так называемое непрямое метаболическое окисление пирита, суть которого заключается в регенерации Fe³⁺, основного оксиданта пирита (Evangelou, Zhang, 1995). B pa6ote (Singer, Stumm, 1970) сделан вывод, что стадией, контролирующей окисление пирита в кислых растворах, является медленная реакция (2), которая поставляет окислитель Fe³⁺ для основной реакции (4). Реакции (1) в этом сценарии отводилась лишь роль инициатора процесса (появление Fe²⁺ в растворе). При этом, однако, был не замечен тот факт, что ускорение реакции (2) бактериями лишает ее контролирующей роли, которая переходит к реакции (4) (Williamson et al., 2006). Реакция (4) под действием бактерий тоже ускоряется, но в значительно меньшей степени. Например, скорость появления сульфата в растворе в результате окисления пирита при рН 3 и 21°С в присутствии бактерий была в ~20 раз выше, чем при их отсутствии (рис. 1в), но при снижении температуры до 6°С эти скорости сравнивались (Scharer et al., 1991). Добавление железоокисляющих бактерий (107-10⁸ клеток в 1 см³) увеличивало скорость окисления халькопирита при рН 2 лишь в 2 раза (Халезов, 2009). В экспериментах по окислению сульфидов с бактериями рН раствора был на две единицы ниже, а содержания сульфатов и тяжелых металлов до 16 раз больше, чем в экспериментах без бактерий (Blackmore et al., 2018). В близнейтральных условиях железоокисляющие бактерии также способны сохранять свою активность, поселяясь в пористом слое вторичных минералов на сульфиде и создавая благоприятную для себя кислую среду на микроуровне путем интенсификации окисления сульфида (Dockrey et al., 2014). Это прямое метаболическое окисление пирита характеризуется непосредственным контактом сульфида и бактерий, в результате чего на поверхности пирита образуются округлые ямки травления, по форме и размеру совпадающие с бактериями (Mielke et al., 2003). Сложность в оценке эффективности влияния бактерий заключается в измерении концентрации живых клеток.

Лиганды Cl⁻ и SO₄²⁻ уменьшают скорость окисления пирита лишь в небольшой степени (Williamson, Rimstidt, 1994), а PO₄³⁻ и C₂O₄²⁻ значительно сильнее (рис. 1г). Сдерживающее влияние фосфата и оксалата объясняется низким стандарт-



Рис. 1. Зависимости, влияющие на образование кислого дренажа пород: (a) Скорости растворения (r) пирита Py (уравнения (6) и (7)), халькопирита *Ccp* (Kimbal et al., 2010), сфалерита *Sp* (Acero et al., 2007a) и галенита *Gn* (Acero et al., 2007b) в растворах с разным pH. Числа показывают потенциал покоя сульфидов (Chandra, Gerson, 2010). m_{Fe}^{3+} определялась растворимостью ферригидрита (Yu et al., 2002). Пунктирные линии соответствуют r при уменьшении концентрации растворенного кислорода (*DO*) на 2 и 4 порядка. Значки при pH 8 показывают значения r для условий, когда в порах между зернами пирита был не только раствор, но и воздух (Nicholson et al., 1990). (6) Скорости окисления Fe²⁺ в растворе кислородом в зависимости от pH при отсутствии микроорганизмов (*I и 2*) по уравнениям (9) и (10) (*2*) и в их присутствии (*3*) по данным (Nordstrom, 1985) и др. (в) Изменение концентрации растворенного сульфата в овремени при окислении пирита в присутствии бактерий (*I*) и в их отсутствии (*2*). (г) Скорость окисления пирита в зависимости от концентрации растворенного сульфата в оксалата. (д) Масса меди, перешедшая со временем в раствор из халькопирита (*I*) и из смеси халькопирита в условиях разного содержания воздуха в порах. (ж) Изменение во времени скорости окисления дробленого пирита в условиях, когда в порах присутствует и растворе, и воздух. (з) Доля воды (*2*, *4*) и гидравлическая проводимость *k* (*I*, *3*) для песка (*I*, *2*) и гравня (*3*, *4*) в зависимости от весывающего давления. (и) Эффективный коэфиниент диффузии кислорода (*D*_{*p*}) в зависимости от доли насышего и воздух. (з) Доля воды (*2*, *4*) и гидравлическая поробленого пирита в условиях, когда в порах присутствует и раствор, и воздух. (з) Доля воды (*2*, *4*) и гидравлическая поробленого пирита в условиях в ворах присутствует и раствор, и воздух. (з) Доля воды (*2*, *4*) и гидравлическая поробленого пирита в условиях когда в порах присутствует и раствор, и воздух. (з) Доля воды (*2*, *4*) и гидравлическая поробленого пирита в усло
ным окислительно-восстановительным потенциалом доминантных комплексов Fe^{3+} , которые действуют как оксиданты, а также образованием коллоидных и полиядерных частиц Fe(III), которые осаждаются на поверхности пирита (Sasaki et al., 1995). Карбонатные растворы при pH 8–11 увеличивают скорость окисления пирита до 2-х раз по сравнению с растворами NaOH за счет более легкого переноса электронов от карбонатных комплексов Fe(II) к O₂, увеличения растворимости железа и создания буферированной щелочной среды (Caldeira et al., 2010).

Результаты экспериментов по окислению пирита обычно интерпретируются в рамках химического или электрохимического механизма, т.е. стадией, контролирующей скорость реакций (1) и (4), считается адсорбция молекул или перенос электрона на поверхности пирита (Chandra, Gerson, 2010). Оба механизма могут иметь одинаковое уравнение скорости, но электрохимическая реакция имеет дополнительную зависимость от электрического потенциала или плотности тока (Chandra, Gerson, 2010). В пользу электрохимического механизма свидетельствуют зависимости скорости реакции от концентраций оксидантов O₂ и Fe³⁺ (Williamson, Rimstidt, 1994; Rimstidt, Vaughan, 2003), а также изотопные исследования (Reedy et al., 1991), которые показали, что кислород сульфата берется из воды, а не из О₂ (оксиданта). При электрохимическом подходе реакции (1) и (4) рассматриваются как суммы полуреакций анодного окисления пирита и катодного восстановления Fe³⁺ или растворенного О₂ (Яхонтова, Грудев, 1978). В работе (Rimstidt, Vaughan, 2003) каждая из полуреакций расписана по стадиям с образованием промежуточных поверхностных частиц.

Скорости окисления сульфидов в кислых растворах уменьшаются с уменьшением их электрохимического коррозионного потенциала (потенциала покоя) (рис. 1а). Однако в смеси эти минералы окисляются с другими скоростями, чем по отдельности, что объясняется образованием гальванических пар. Пирит имеет более высокий потенциал покоя, чем большинство сульфидов, поэтому в смеси с ними он действует как катод и растворяется медленнее, а другие сульфиды действуют как анод и растворяются быстрее (Heidel et al., 2013; Chopard et al., 2017). Скорости извлечения Си из халькопирита, Zn, Cd, Mn из сфалерита в смеси с пиритом выше на 1-2 порядка по сравнению с окислением этих минералов по-отдельности (рис. 1д). Окисление пирита в смеси с этими минералами практически не происходит (Heidel et al., 2013). Некоторые несульфидные минералы также изменяют скорость окисления пирита. Например, в присутствии гематита она уменьшается, а в присутствии глинозема увеличивается (Tabelin et al., 2017а), что объясняется разным влиянием мине-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

ралов на анодную и катодную полуреакции окисления пирита (Tabelin et al., 2017b). Оксиды Mn не только ускоряют окисление пирита, но и сами выступают в роли его окислителя (Qiu et al., 2016). В будущем эти гальванические эффекты нужно изучить более детально, чтобы учесть в предсказании генерирования кислых дренажных вод и перехода в них тяжелых металлов.

Чтобы приблизиться к условиям отвала, в некоторых опытах между зернами пирита находилась не только вода или раствор, но также воздух (Jerz, Rimstidt, 2004; León et al., 2004; Nicholson et al., 1990). В этих условиях начальная скорость окисления пирита была тоже пропорциональна $P_{O_2}^{0.5}$ (Jerz, Rimstidt, 2004), но она была несколько выше, чем в воде (верхний ромб при рН 8 на рис. 1а), что может объясняться более высоким содержанием O_2 в воздухе. Это предположение подтверждается увеличением скорости окисления пирита в ~3 раза с увеличением доли воздуха в порах от 0.05 до 0.75 (рис. 1е).

Из рис. 1е и других работ (Jerz, Rimstidt, 2004; León et al., 2004; Nicholson et al., 1990; Williamson, Rimstidt, 1994) следует, что величина r со временем уменьшается. Это объясняется осаждением на поверхности зерен пирита слоя твердых продуктов реакции, которые препятствуют свободному доступу О2 к свежей поверхности пирита (Todd et al., 2003). Уменьшение скорости описывается моделью сокращающегося сферического ядра (Jerz, Rimstidt, 2004; Nicholson et al., 1990; Wang et al., 2019), в которой используется коэффициент диффузии кислорода (D_s) через корку продуктов реакции. По данным (Nicholson et al., 1990) значение D_s при pH 8 равно 3 × 10⁻¹⁶ м²/с, а по данным (Wang et al., 2019) оно составляет $1.2 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ при содержании воды в порах более 25% и уменьшается до $4.7 \times 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ при уменьшении этого содержания до 0.1%.

Следует отметить, что появление корки вторичных минералов на поверхности пирита не обязательно должно вызывать замедление его растворения, если корка не сплошная или она достаточно пористая, чтобы обеспечить свободный доступ О₂ к свежей поверхности пирита. В этом случае замедление растворения пирита со временем может быть связано с растворением активных ультратонких частиц и поверхностных дефектов, которые образовались при измельчении минерала и исчезли в результате растворения. После этого растворяются дефекты, равномерно расположенные в объеме зерен. На них образуются ямки травления, которые углубляются с постоянной скоростью, т.к. растворение идет на их дне, а боковые стенки ямок остаются инертными. Такой механизм типичен, например, для многих породообразующих минералов (Алексеев и др.,

2005; Anbeek et al., 1994; Gautier et al., 2001), которые при длительном времени растворяются с постоянной скоростью, нормированной к геометрической площади поверхности исходных зерен. Для пирита также характерно преимущественное растворение поверхностных дефектов (McKibben, Barnes, 1986; Sun et al., 2015), а длительность опытов обычно не превышала 100 сут, что, возможно, было недостаточным, чтобы выйти на плато с постоянной скоростью растворения. Действительно, в более длительных опытах (до 410 сут) скорость растворения пирита уменьшалась в первые 100 сут, но потом она оставалась примерно на одном уровне, хотя ее колебания были довольно значительными (рис. 1ж). Для окончательного вывода о механизме окисления пирита нужны дополнительные более точные и очень длительные (годы) эксперименты при комнатной температуре в близнейтральных растворах без перемешивания.

ПРЕДСКАЗАНИЕ СОСТАВА ДРЕНАЖНЫХ ВОД

Величина рН растворов после дренирования отвалов определяется соотношением содержаний минералов, производящих и потребляющих кислоту, а также скоростями выветривания этих минералов. Низкие значения рН дренирующих растворов означает развитие процесса по наихудшему сценарию, т.к. в раствор переходят также тяжелые металлы в высоких концентрациях (Замана, Чечель, 2014; Рыбникова, Рыбников, 2019; Evangelou, Zhang, 1995). Наиболее благоприятны близнейтральные дренирующие растворы, т.к. тяжелые металлы, которые переходят в эти растворы при растворении пирита, сорбируются гидроксидом Fe(III) или соосаждаются вместе с ним. Однако возможны повышенные содержания сульфата и коллоидных форм гидроксида Fe(III) (Nordstrom et al., 2015). В щелочных растворах увеличивается мобильность элементов, которые

стабильны в виде оксианионов, например, $\mathrm{SO}_4^{2^-},$

 AsO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} . Для предсказания состава дренажных вод используют разные методы, среди которых наиболее распространены статические и кинетические тесты (Алексеев и др., 2011; Méndez-Ortiz et al., 2007). Основным статическим тестом является определение кислотно-щелочного баланса (Acid Basic Accounting), т.е. способности минеральных ассоциаций производить и нейтрализовать кислоту (Гаськова, Бортникова, 2007; Méndez-Ortiz et al., 2007; Sobek et al., 1978). Первая способность определяется содержанием пиритной серы, а вторая — содержанием минералов, нейтрализующих кислоту. Этот метод имеет ряд недостатков (Dold, 2017): 1) игнорируются другие сульфиды (кроме пирита), которые при окислении производят меньше кислоты или не производят ее вовсе (галенит, сфалерит); 2) не учитывается кислотный потенциал гидроксидов, сульфатов и сидерита; 3) коэффициент, используемый для расчета кислотного потенциала (31.25) занижен в 2 раза. В работе (Dold, 2017) предлагаются пути преодоления этих недостатков с помощью количественного минералогического анализа. Однако сохраняется еще один существенный недостаток этого метода, который заключается в игнорировании скоростей растворения минералов, которые сильно различаются (например, очень быстрое растворение карбонатных пород и очень медленное растворение пород гранитного состава).

Недостаток статических тестов частично преодолен в кинетических тестах, где используется гумидная ячейка или колонна с дробленой породой (Sapsford et al., 2009). Ячейка раз в неделю промывается водой на протяжении полугода и больше, а раствор после каждой промывки анализируется на рН и содержание элементов. В этих тестах учитывается кинетика реакций и динамика фильтрации воды, но в условиях, которые отличаются от условий в отвалах (температура, отношение масс жидкой и твердой фаз, размер кусков, доступность О₂ и др.), т.е. результаты получаются искаженными (Erguler et al., 2014). Неисправимым недостатком кинетических тестов остается ограниченность во времени, т.к. их трудно выполнять в течение нескольких лет, а тем более десятилетий, которые необходимы для прогноза эволюции КДП.

Более перспективным может оказаться математическое моделирование процесса выветривания отвалов горных пород с использованием известных законов физики и химии с параметрами, измеренными экспериментально или непосредственно в отвалах для конкретных случаев. Преимущество этого метода заключается в возможности рассчитывать эволюцию процесса для больших интервалов времени (десятки лет) как в прошлое (проверка соответствия модели природному объекту), так и в будущее (предсказание поведения КДП). В качестве первого приближения иногда используют равновесно-кинетическую модель, в которой участвуют известные скорости растворения минералов и масса воды (с растворенным О2), прошедшая через отвал за определенное время (Sidkina et al., 2020). Однако при этом не учитывается влияние других процессов на производство КДП.

Отвалы горных пород имеют высокую пористость (0.2–0.4) и располагаются выше уровня грунтовых вод, что определяет ненасыщенность пор водой, т.е. в порах помимо воды присутствует воздух. Существуют разные уравнения для описания фильтрации воды в этих условиях. Наиболее известным является уравнение Ричардса, которое используется в разных формах (Bouchemella et al., 2015). Это нелинейное дифференциальное уравнение в частных производных, основная трудность решения которого заключается в отсутствии точных аналитических решений. Гидравлические свойства пористой среды в этом уравнении (кривая удержания воды и гидравлическая проводимость) описываются с помощью эмпирических моделей, коэффициенты в которых определяются экспериментально для конкретных пород (рис. 13). Такое ограничение обусловлено тем, что эти функции зависят от многих параметров, которые трудно учесть расчетным путем. Это распределение пор по размеру, состав и структура поверхности пор, форма пор. Использование разных эмпирических моделей для описания гидравлических свойств пористой среды может приводить в некоторых случаях к существенно разным результатам моделирования фильтрации воды (Bouchemella et al., 2015).

Кислород, необходимый для окисления пирита, поставляется внутрь отвала в основном путем диффузии молекул O2 в воздушной или водной среде, заполняющей поры. В воздухе коэффициент диффузии кислорода и его содержание значительно больше, чем в воде. Это значит, что основной диффузионный перенос О₂ происходит через воздух, заполняющий поры. Для пор с переменным содержанием воды и воздуха вычисляется эффективный коэффициент диффузии D_e. Для этого используют различные диффузионные молели с полгоночными параметрами. значения которых определяются экспериментально на конкретных породах (Aachib et al., 2004). С увеличением доли воды в порах от 0 до 1 величина D_e уменьшается на 5 порядков (рис. 1и), что соответствует пропорциональному уменьшению скорости окисления пирита (Elberling, Nicholson, 1996).

Перемещение воздуха внутрь отвала является значительно более эффективным механизмом поставки кислорода к пириту, чем диффузия. Оно происходит в более крупных порах под действием градиента давления, который возникает при ветре (Amos et al., 2009) или в результате расходования кислорода на окисление пирита (Binning et al., 2007). Другой движущей силой является градиент температуры, который возникает при выделении тепла во внутренней части отвала в результате окисления пирита. Например, внутри хорошо проницаемого отвала с содержанием пирита 7% температура достигала 65°С, что вызывало конвекцию воздуха в отвале (Lefebvre et al., 2001а). Двумерное моделирование этого процесса с учетом уравнений теплопереноса показало, что скорость окисления пирита в отвале сильно меняется при изменении температуры и скорости фильтрации воздуха (Lefebvre et al., 2001b).

Размер кусков в отвалах может колебаться от <0.1 мкм до >1 м (Anterrieu et al., 2010; Fala et al., 2005). Чтобы облегчить учет кинетики химиче-

ской смеси частиц разного размера (Aubertin et al., 1998). Дальнейшая эволюция этих сфер рассматривается в основном в рамках простой модели сокращающейся сферы (Bouffard et al., 2006) или более сложной модели пассивированной сокращающейся сферы (Chandra, Gerson, 2010; Molson et al., 2005). В последнем случае используют дополнительный коэффициент диффузии кислорода через корку вторичных минералов на поверхности зерен пирита. Однако величина коэффициента сильно различается $(10^{-11}-10^{-15} \text{ м}^2/\text{с})$ в разных моделях (Gerke et al., 1998; Molson et al., 2005; Romano et al., 2003; Wunderly et al., 1996), что заставляет сомневаться в ее достоверности, особенно когда коэффициент диффузии используется в качестве калибровочного (подгоночного) параметра (Wilson et al., 2018а). Модель сокращающейся сферы использовалась при описании процессов гидрометаллургической обработки сульфидных руд и при выветривании хвостов, где зерна мелкие и каждое зерно состоит из одного минерала. Однако уже для кучного выщелачивания, где размер частиц достигает 12-25 мм, эта модель плохо подходит, т. к. мелкие зерна сульфидов располагаются в основном внутри более крупных кусков вмещающей породы (Ghorbani et al., 2011). Еще хуже эта модель соответствует действительности для отвалов, где размер кусков больше.

ских реакций в моделях, все куски в отвале рас-

сматриваются в виде сфер одинакового размера

(эквивалентный диаметр), суммарная площадь

поверхности которых такая же, как для фактиче-

Чем меньше количество атмосферных осадков, тем ниже рН и выше концентрации растворенных металлов в дренажных водах (Liu et al., 2019). Это согласуется с периодическим увеличением поступления О₂ в сухой сезон для одного и того же отвала (Lorca et al., 2016), т.к. диффузия О₂ возрастает при уменьшении содержания воды в порах (рис. 1и). Возможно и более сложное влияние противоположно направленных факторов, причем с неочевидным результатом. Например, уменьшение размера зерен увеличивает площадь поверхности и, соответственно, скорость окисления пирита. Однако одновременно уменьшается и размер пор, что увеличивает содержание воды в порах, замедляет диффузию О2 и, соответственно, уменьшает скорость окисления пирита (Molson et al., 2005).

В моделировании КДП вместо уравнения скорости окисления пирита иногда ошибочно (см. раздел "Кинетика...") используется уравнение скорости реакции (2) окисления Fe²⁺ в растворе (Gerke et al., 1998; Kohfahl et al., 2007). Иногда экспериментальное уравнение скорости окисления пирита вообще не рассматривается, учитывается лишь стехиометрия реакции. В этом случае контролирующей стадией всего процесса считается медленная диффузия О₂ в воздушно-водной среде пор и в корке вторичных минералов на поверхности зерен пирита (Molson et al., 2005). Однако медленная поставка О2 к пириту и быстрое начальное потребление O2 пиритом означает уменьшение концентрации О₂ у пирита, что, согласно уравнения (6), должно приводить к замедлению окисления пирита (пунктир на рис. 1а). Более реальным здесь представляется устойчивое состояние с равными малыми скоростями поставки и потребления О₂, т.е. в моделировании нужно учитывать и то, и другое. К сожалению, в моделировании КДП почти не используется кинетика растворения породообразующих минералов (одно из редких исключений — работа (Sidkina et al., 2020)), хотя таких ланных накоплено ловольно много (например, Palandri, Kharaka, 2004). Их использование позволило бы оценить эффективность нейтрализации КДП для конкретных случаев, т.е. приблизить модели к природным объектам.

Тем не менее, моделирование показало свою эффективность в выявлении дополнительных факторов, ускоряющих или замедляющих образование КДП. В частности, моделирование подтвердило эффективность использования мелкозернистого покрытия в качестве капиллярного барьера, замедляющего доступ O_2 (Molson et al., 2008). Если же горизонтальные мелко-зернистые слои находятся внутри отвала, они задерживают вышележащую воду лишь до определенного предела, а затем вода прорывается в локальных местах в нижележаший крупно-зернистый слой. образуя каналы, а окисление пирита происходит в основном между каналами в крупных порах, заполненных воздухом (Molson et al., 2005). В случае наклонных мелко-зернистых слоев прорыв не происходит, т.к. вода не накапливается, а перемещается по слою и сливается по склону отвала. Характерной особенностью отвалов является их неоднородность по размеру кусков и минеральному составу, причем крупные и мелкие куски породы могут иметь существенно разное (на порядок) содержание сульфидов (Ghorbani et al., 2011). Неоднородность отвалов вызывает неопределенность прогнозов КЛП. Возможное решение этой проблемы заключается в стохастическом подходе с использованием коэффициентов корреляции между кислотообразующими и кислотопотребляющими минералами (Pedretti et al., 2017, 2020). Аналогичное моделирование показало, что пространственная корреляция гидравлических свойств влияет на распределение влаги внутри отвала и в некоторых случаях тоже создает преимущественные пути потока (Fala et al., 2013).

В моделировании КДП существует большое число уравнений и параметров со своими погрешностями, которые суммируются и могут привести к неверным решениям (Brookfield et al., 2006). Поэтому важной задачей моделирования остается уточнение используемых уравнений и параметров. Основным критерием правильности математической модели обычно считается ее соответствие природному объекту. Но такого соответствия нетрудно добиться и искусственным путем, меняя значения параметров, упрощая, корректируя или игнорируя зависимости, которые кажутся несущественными или не укладываются в модель. Более правильный подход заключается в использовании параметров, измеренных независимым способом (температура, количество осадков, гидравлическая проводимость, коэффициент диффузии, пористость, площадь поверхности минералов и др.). Тогда может появиться возможность одной и той же программой, но с разными значениями параметров, создавать адекватные модели разного масштаба: от небольших лабораторных ячеек до крупных контейнеров и еще более крупных отвалов (Wilson et al., 2018a, 2018b).

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ И РЕКУЛЬТИВАЦИЯ КИСЛЫХ ДРЕНАЖНЫХ ВОД

Этот раздел стоит несколько в стороне от главной темы статьи и присутствует здесь в кратком виде лишь для полноты картины с использованием данных, приведенных в обзорах (Naidu et al., 2019; Park et al., 2019; Pozo-Antonio et al., 2014; Skousen et al., 2019). Одним из самых распространенных способов предотвращения КДП является ограничение доступа О2 в шахтные отвалы путем создания плохо проницаемого для О₂ барьера. В качестве барьера используется водное или сухое покрытие. Вода замедляет поступление О2 потому, что коэффициент диффузии О2 в ней на много порядков ниже, чем в воздухе (рис. 1и). Например, шахтные хвосты одного из Zn-Cu рудников в Канаде исследовались после 60-и летнего выветривания (Moncur et al., 2015). Непокрытые водой участки имели толстую (40-60 см) зону окисления, поровая вода была кислой (рН 1.9-4.2) с высокими концентрациями Fe (3.5-20 г/л) и S (7.9-59 г/л). Участки, покрытые слоем воды в 1 м, имели тонкую (6 см) зону окисления, поровая вода была близнейтральной с низкими концентрациями Fe (0.16–1.35 мг/л) и S (1.6–1.7 г/л). Однако этот способ неприменим в аридном климате, где испарение воды преобладает над ее осаждением.

Сухой барьер для O_2 создается путем покрытия отвала цементом, битумом, глиной (Pozo-Antonio et al., 2014). В случае с глиной и другими тонкопористыми материалами (хвосты без сульфидов, ил, зола, шлам, шлак) используется свойство воды задерживаться в мелких порах под действием капиллярных сил, препятствуя тем самым проникновению O_2 в отвал. Например, в миниатюрном отвале, покрытом илистой почвой, через 6 мес концентрация O_2 уменьшилась с 21 до 1.5%, что вызвало уменьшение скорости окисления пирита на 93% (Igarashi et al., 2006). Как показали длительные лабораторные и полевые тесты (500 сут и 4 г.), смесь шлама (размер частиц 25 мкм) с почвой тоже эффективно подавляет образование КДП (Demers et al., 2017). В качестве покровного материала для отвала может быть использован и органический материал (осадок сточных вод, компост, опилки), который при разложении потребляет O_2 (Park et al., 2019). В этом случае, однако, возможно восстановительное растворение оксигидроксида Fe(III) и переход в раствор адсорбированных токсичных элементов (Ribet et al., 1995).

Если нейтрализующий потенциал породы невысок, в отвал добавляют щелочные материалы: известь, известняк, доломит, гипс, золу, шлак, цементную пыль, фосфаты, сахарную пену, боксит (Hakkou et al., 2009; Mylona et al., 2000; Park et al., 2019; Pérez-López et al., 2009; Zhou et al., 2017). Преимущество многих из этих материалов не только в повышении рН (т.е. в уменьшении содержания металлов и активности бактерий), но и в образовании цементирующего слоя, который уменьшает диффузию O₂ и инфильтрацию воды. При большом избытке щелочных материалов, однако, рН раствора может повыситься до 10 и больше, что увеличит растворимость Al, Cu, Ni, Pb, Zn (Tabelin et al., 2018). Более эффективно предварительное смешивание и совместное размещение в отвалах сульфид-содержащей породы и материалов, потребляющих кислоту (Park et al., 2019). Однако при негомогенной смеси в отвалах могут формироваться пути преимущественного течения кислой воды.

Для подавления активности железоокисляющих бактерий используют бактерициды: анионные ПАВ, чистящие средства, органические кислоты, пищевые консерванты (Sobek et al., 1990). Бактерии существуют в кислой среде (pH < 3), но внутри клетки pH ~ 7. ПАВ позволяют протонам свободно проникать внутрь клетки, что вызывает ее гибель (Evangelou, Zhang, 1995). Например, распыление додецилбензолсульфоната натрия в одном из мест утилизации мусора (4 раза в течение года) понизило концентрации Fe и Mn в сточных водах на 82 и 90% (Parisis et al., 1994). Недостаток метода заключается в необходимости повторных обработок бактерицидами.

Многие органические вещества (олеат натрия, гуминовая кислота, фосфолипиды, диэтилентриамин (DETA), триэтилентетрамин (TETA) и др.) образуют на поверхности пирита пассивирующий слой, который препятствует его растворению. Например, олеат натрия соединяется с Fe²⁺ и Fe³⁺ на поверхности пирита и образует электрохимически пассивный слой Fe-олеата, который сдерживает окисление пирита в течение по край-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

ней мере 30 сут (Jiang et al., 2000). Гуминовая кислота тоже сдерживает окисление пирита, т. к. она адсорбируется на его поверхности почти необратимо из-за сильного сродства к продуктам окисления (Ačai et al., 2009). Молекулы фосфолипидов адсорбируются на поверхности пирита своими гидрофильными головами так, что их гидрофобные углеводородные хвосты направлены наружу (Elsetinow et al., 2003; Zhang et al., 2003). Эксперименты при pH < 2 показали уменьшение скорости окисления пирита в присутствии фосфолипидов на 60-80% и увеличение их эффективности с увеличением количества и длины хвостов. Однако в присутствии силикатов пассивирующая способность липидов уменьшается (Kargbo et al., 2004). Исследования с органическими веществами пока ограничены лишь кратковременными экспериментами, поэтому их длительная стабильность в природных условиях остается под вопросом, т.к. микроорганизмы могут разлагать органику.

Микроинкапсулирование, т.е. покрытие зерен сульфидов протектирующей оболочкой, было предложено сначала как суммарное действие трех компонентов (Huang, Evangelou, 1992): H_2O_2 быстро окисляет Fe(II) до Fe(III) на поверхности пирита, фосфат калия реагирует с Fe(III) и образует поверхностный слой фосфата Fe(III), ацетат натрия поддерживает рН ~ 5 (область стабильности фосфата Fe(III)). Определены оптимальные соотношения этих компонентов, при которых протектирующий эффект максимален (Kollias et al., 2015). Однако фосфор в природных условиях опасен тем, что может вызвать сильный рост биологической продуктивности водоемов. Замена его силикатом натрия дала еще более выраженный протектирующий эффект (Fan et al., 2017): скорость окисления пирита при рН 7.4 снизилась на 97%. Компонент Н₂О₂ является довольно дорогим и нестабильным, а без него протектирующий слой не образуется. Для преодоления этого недостатка было предложено использовать органосиланы, которые состоят из неорганического кремния и органических функциональных групп CH_3O - и CH_3CH_2O -. Например, *n*-пропилтриметоксисилан (NPS) снижает скорость химического и биологического окисления пирита на 95% (Diao et al., 2013) в результате образования плотной сети связей Fe–O–Si на поверхности пирита.

Содержание сульфидов в отвалах и хвостах обычно не превышает 10%, поэтому микроинкапсулирование сульфидов требует излишнего расхода дорогих компонентов. Чтобы уменьшить этот расход, разрабатываются методики, нацеленные только на сульфиды. Например, для покрытия арсенопирита в экспериментах использован комплекс Ті-катехол (Park et al., 2018а). Он устойчив в растворе, но на поверхности сульфидов адсорбируется, под действием электрохимических реакций окисляется, разлагается и осаждается в виде TiO_2 . В работе (Jha et al., 2012) использован более дешевый Si-катехол, который окислительно разлагается на поверхности пирита с образованием стабильного SiO₂. Препарат эффективен в кислых и близнейтральных растворах даже при низких концентрациях. Комплекс Alкатехол, возможно, является наиболее эффективным, т. к. уменьшает скорость окисления пирита на 98% (Park et al., 2018b). В работе (Seng et al., 2019) гальваническое взаимодействие с пиритом обеспечивали металлические частицы Fe и Al (20-40 мкм), которые имели меньший потенциал покоя, чем пирит. В контакте с пиритом они действовали как анод и преимущественно растворялись, а пирит (катод) был гальванически защищен от растворения. Однако пассивирующий эффект был ограничен временем нахождения частиц на поверхности пирита. Добавление фосфата усиливало и продлевало этот эффект в результате образования железо-фосфатного покрытия. Использование микроинкапсулирования в экспериментах показало хорошие результаты в предохранении сульфидов от окисления. Однако для окончательной оценки эффективности этих методов нужны дополнительные исследования в условиях, близких к природным (присутствие других минералов, длительное время, циклы высыхания-смачивания).

Если превентивные меры не сработали или не были применены вообще, а КДП образуется, приходится использовать более дорогие методы рекультивации, которые имеют дело с кислыми дренирующими растворами (Naidu et al., 2019; Skousen et al., 2019). В основе активных методов, которые требуют постоянного контроля и регулирования, лежит добавление нейтрализаторов кислоты, аэрация и осаждение гидроксидов металлов. В основе пассивных методов (биореакторов) лежит сульфат-редукция органическим веществом и осаждение сульфидов металлов. В последнее время наметилась тенденция применения методов, которые позволяют извлекать полезные компоненты из КДП (H₂SO₄, Fe, Cu, Zn, Ni, РЗЭ) и очищать воду для ее повторного использования (Naidu et al., 2019). Это прямой и обратный осмос, нанофильтрация, мембранная дистилляция, диализ, ионный обмен и др.

Перспективным направлением рекультивации может стать переработка сульфид-содержащих отходов (в первую очередь шахтных хвостов с малым размером частиц) в конструкционный или геополимерный материал (Park et al., 2019). Отходы предлагают использовать при строительстве дорог, в качестве добавки в асфальт, цемент, для производства геополимеров. В последнем случае хвосты подвергаются автоклавной обработке при 60–120°С и 1–350 бар в присутствии воды и щелочи. Образуется монолитный прочный материал (кирпичи, блоки) с аморфной полимерной структурой — Si–O–Al–O–Si-, устойчивой к кислотам (Ren et al., 2015). В результате такой обработки выщелачиваемость металлов из хвостов уменьшается на 98% (Kiventerä et al., 2018). Стойкость геополимера к выщелачиванию повышается при Na/Al ~1 и Si/Al от 1 до 5 (Duxon et al., 2007). Нужны дополнительные экспериментальные исследования выщелачиваемости вредных элементов из геополимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование КДП при выветривании отвалов сульфид-содержащих пород является актуальной экологической проблемой, которая изучается с помощью экспериментальных, расчетных и природных исследований. Основное внимание в этой проблеме уделяют пириту, т. к. он является самым распространенным сульфидным минералом. Анализ опубликованных работ позволил суммировать факторы, влияющие на скорость окисления пирита r (табл. 1). Величина r контролируется реакциями на поверхностных дефектах и зависит от температуры, pH, содержания окислителей (O₂, Fe³⁺). Эти зависимости неоднократно изучались экспериментально, в результате чего получены уравнения скорости. Одной из стадий окисления пирита является реакция окисления Fe²⁺ в растворе, которая при низких рН протекает очень медленно и поэтому могла бы контролировать скорость всего процесса. Однако это не происходит, т. к. реакция ускоряется железоокисляющими бактериями, которые всегда присутствуют в природных условиях. Окисление пирита может сильно замедляться в присутствии некоторых лигандов, а также других сульфидов, окисление которых при этом ускоряется вследствие гальванического эффекта. Со временем скорость окисления пирита в экспериментах уменьшается, что может быть связано с растворением поверхностных дефектов или с образованием протектирующего поверхностного слоя продуктов реакции. Для однозначного выявления причины требуются более точные и длительные опыты.

В зависимости от содержания в отвале минералов, способных производить и нейтрализовать кислоту, а также их скоростей окисления и растворения, процесс выветривания отвала может протекать при разных pH раствора. Наиболее опасны растворы с низкими pH, т. к. они еще содержат и тяжелые металлы в высоких концентрациях. Для прогнозирования поведения отвала при выветривании обычно используют статические методы, которые, однако, имеют ряд недостатков. Основным из них является игнорирование скоростей растворения минералов. В кинетических тестах этот недостаток преодолевается, но

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛЫХ ДРЕНАЖНЫХ ВОД В ОТВАЛАХ

Факторы	Описание
<i>T</i> , pH, O ₂ , Fe ³⁺	Увеличение температуры, pH и концентрации окислителей увеличивает <i>r</i> (установлены количественные зависимости <i>r</i> от этих параметров)
Изоморфные примеси в пирите	Вызывают изменение <i>r</i> в пределах порядка
Стадия окисления Fe ²⁺ в растворе	Уменьшает r, но только в отсутствие железоокисляющих бактерий
Железоокисляющие бактерии	Увеличивают <i>r</i> в кислых растворах на ~порядок
Лиганды PO ₄ ³⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	Уменьшают <i>r</i>
Другие сульфиды	Уменьшают <i>r</i> , но ускоряют свое окисление (гальванический эффект)
Время	Уменьшение <i>r</i> вследствие растворения поверхностных дефектов или образования поверхностного протектирующего слоя
Минералы, нейтрализующие кислоту	Величина <i>r</i> чуть возрастает, но растворы становятся близнейтральными с низким содержанием тяжелых металлов
Размер пор в отвалах	По мелким порам, заполненным водой, диффузия O ₂ к зернам пирита
	происходит на 5 порядков медленнее (<i>r</i> пропорционально уменьша- ется), чем по крупным порам, заполненным воздухом
$\Delta P, \Delta T$	Градиенты давления и температуры стимулируют быструю конвектив- ную доставку O ₂ через крупные поры (<i>r</i> значительно увеличивается)
Размер зерен пирита и кусков породы	Уменьшение размера зерен пирита увеличивает <i>r</i> , но размещение зерен внутри кусков породы препятствует окислению пирита
Неоднородность отвалов по размеру кусков и пор	Слои мелкозернистого материала задерживают воду, что препятствует проникновению O ₂ в отвал (образуется капиллярный барьер, который уменьшает <i>r</i>)
Покрытие отвала или зерен пирита изолирующим материалом	Препятствует проникновению O ₂ и воды в отвал или к зернам пирита (уменьшение <i>r</i>)

Таблица 1. Факторы, влияющие на скорость окисления пирита (r) в отвалах пород

результаты получаются искаженными из-за различий лабораторных и природных условий.

Математическое моделирование выветривания отвала, основанное на детальных геохимических и минералогических исследованиях, способнобыстро рассчитать эволюцию процесса для больших интервалов времени. Однако неизбежные упрощения модели, большое число уравнений и параметров со своими погрешностями не позволяют пока уверенно создавать модели, адекватные природным объектам. Тем не менее, моделирование позволяет выявить дополнительные факторы, влияющие на скорость окисления сульфидов в отвалах, и оценить их эффективность. Отвалы обладают высокой пористостью, причем поры сильно различаются по размеру и имеют разное содержание воды и воздуха. Скорость диффузии О₂ в воде на много порядков меньше, чем в воздухе, поэтому доставка О2 к зернам сульфидов по мелким порам, заполненным водой, происходит значительно медленнее, чем по крупным порам, заполненным воздухом. Смена медленного диффузионного механизма доставки О₂ внутрь отвала на быстрый конвективный механизм возможна в крупных порах при возникновении достаточного градиента температуры или давления.

Модель сокращающейся сферы, которая используется в кинетических расчетах, плохо соответствует действительности, т. к. сульфиды в отвалах представлены не отдельными зернами, а рассеяны в более крупных кусках породы. В моделировании выветривания отвалов обычно используются не те уравнения, которые в действительности контролируют окисление пирита, а часто обходятся вообще без них, предполагая (без достаточных оснований), что окисление пирита целиком контролируется скоростью диффузии О₂ в порах и в корке вторичных минералов на поверхности зерен пирита. К недостаткам моделирования следует отнести также ограниченное использование кинетических данных по растворению породообразующих минералов, что препятствует адекватной оценке эффективности этих минералов в нейтрализации КДП.

Для предотвращения КДП отвалы покрывают трудно проницаемым для O_2 и воды материалом, добавляют в них щелочные материалы и бактерициды, изолируют отдельные сульфидные зерна от доступа O_2 протектирующим слоем. Последний метод назван микроинкапсуляцией и получил интенсивное развитие в экспериментальном опробовании различных протектирующих материалов: органических веществ, фосфатов, кремнезема, ка-

техолатов Ті, Si, Al. Если КДП уже образовался, растворы нейтрализуют щелочными материалами, аэрируют и осажлают гилроксилы металлов. Другой подход заключается в создании восстановительных болотных условий (биореакторы), где происходит сульфат-редукция с помощью органики и осаждаются сульфиды металлов. В последнее время наметилась тенденция к извлечению всех полезных компонентов кислых дренирующих растворов и к переработке сульфилсодержаших отходов в конструкционный или геополимерный материал. Влияние большинства факторов на окисление пирита (табл. 1) изучено в основном на качественном и полуколичественном уровне. Это ограничивает возможность использования зависимостей для построения предсказательных математических моделей, но не препятствует их эффективному использованию для предотвращения и рекультивации КДП.

Автор благодарит М.В. Мироненко за стимулирование данной работы и анонимного рецензента за конструктивные критические замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В.А., Кочнова Л.Н., Бычкова Я.В., Кригман Л.В. (2011) Экспериментальное исследование извлечения нормируемых элементов водой из загрязненных пород. *Геохимия*. (12), 1317-1342.

Alekseyev V.A., Kochnova L.N., Bychkova Ya.V., Krigman L.V. (2011) Extraction of hazardous elements by water from contaminated rocks: An experimental study. *Geochem. Int.* **49** (12), 1239-1262.

Алексеев В.А., Рыженко Б.Н., Шварцев С.Л., Зверев В.П., Букаты М.Б., Мироненко М.В., Чарыкова М.В., Чудаев О.В. (2005) Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т. I: Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. Новосибирск, СО РАН, 244с.

Гаськова О.Л., Бортникова С.Б. (2007) К вопросу о количественном определении нейтрализующего потенциала вмещающих пород. *Геохимия*. (4), 461-464.

Gas'kova O.L., Bortnikova S.B. (2007) On the quantitative evaluation of the neutralizing potential of host rocks. *Geochem. Int.* **45**(4), 409-412.

Замана Л.В., Чечель Л.П. (2014) Геохимия дренажных вод горнорудных объектов вольфрамового месторождения Бом-Горхон (Забайкалье). *Химия в интересах устойчивого развития.* **22**, 267-273.

Рыбникова Л.С., Рыбников П.А. (2019) Закономерности формирования качества подземных вод на отработанных медноколчеданных рудниках Левихинского рудного поля (Средний Урал, Россия). *Геохимия*. **64**(3), 282-299.

Rybnikova L.S., Rybnikov P.A. (2019) Regularities in the evolution of groundwater quality at abandoned copper sulfide mines at the Levikha ore field, Central Urals, Russia. *Geochem. Int.* **57** (3), 298-314.

Халезов Б.Д. (2009) Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медноцинковых руд. Автореферат дис. ... докт. технич. наук. Екатеринбург: Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 53 с.

Яхонтова Л.К., Грудев А.П. (1978) Зона гипергенеза рудных месторождений. М.: Изд. МГУ. 229 с.

Aachib M., Mbonimpa M., Aubertin M. (2004) Measurement and prediction of the oxygen diffusion coefficient in unsaturated media, with applications to soil covers. *Water, Air, Soil Pollut.* **156**(1–4), 163-193.

Abraitis P.K., Pattrick R.A.D., Vaughan D.J. (2004) Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *Int. J. Miner. Process.* **74**(1–4), 41-59.

Ačai P., Sorrenti E., Gorner T., Polakovič M., Kongolo M., de Donato P. (2009) Pyrite passivation by humic acid investigated by inverse liquid chromatography. *Colloids Surf. A.* **337**, 39-46.

Acero P., Cama J., Ayora C. (2007a) Sphalerite dissolution kinetics in acidic environment. *Appl. Geochem.* **22**(9), 1872-1883.

Acero P., Cama J., Ayora C. (2007b) Rate law for galena dissolution in acidic environment. *Chem. Geol.* **245**(3–4), 219-229.

Amos R.T., Blowes D.W., Smith L., Sego D.C. (2009), Measurement of wind-induced pressure gradients in a waste rock pile. *Vadose Zone J.* **8**, 953-962.

Anbeek C., Van Breemen N., Meijer E.L., Van Der Plas L. (1994) The dissolution of naturally weathered feldspar and quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**(21), 4601-4613.

Anterrieu O., Chouteau M., Aubertin M. (2010) Geophysical characterization of the largescale internal structure of a waste rock pile from a hard rock mine. *Bull. Geol. Eng. Environ.* **69**, 533-548.

Aubertin M., Ricard J.-F., Chapuis R.P. (1998) A predictive model for the water retention curve: application to tailings from hard-rock minesto *Can. Geotech. J.* **35**, 55-69 (with Erratum **36**, 401).

Binning P.J., Postma D., Russell T.F., Wesselingh J.A., Boulin P.F. (2007) Advective and diffusive contributions to reactive gas transport during pyrite oxidation in the unsaturated zone. *Water Resour. Res.* **43**(2), art. no. W02414.

Blackmore S., Vriens B., Sorensen M., Power I.M., Smith L., Hallam S.J., Mayer K.U., Beckie R.D. (2018) Microbial and geochemical controls on waste rock weathering and drainage quality. *Sci. Total Env.* **640–641**, 1004-1014.

Bouchemella S., Seridi A., Alimi-Ichola I. (2015) Numerical simulation of water flow in unsaturated soils: Comparative study of different forms of Richards's equation. *Eur. J. Env. Civil Eng.* **19**(1), 1-26.

Bouffard S.C., Rivera-Vasquez B.F., Dixon D.G. (2006) Leaching kinetics and stoichiometry of pyrite oxidation from a pyrite-marcasite concentrate in acid ferric sulfate media. *Hydrometallurgy*. **84**(3-4), 225-238.

Bowell R.J., Williams K.P., Connelly R.J., Sadler P.J.K., Dodds J.E. (1999) Chemical containment of mine waste. *Geol. Soc. Special Publ.* **157**, 213-240.

Brookfield A.E., Blowes D.W., Mayer K.U. (2006) Integration of field measurements and reactive transport modelling to evaluate contaminant transport at a sulfide mine tailings impoundment. *J. Contam. Hydrol.* **88**(1–2), 1-22.

Caldeira C.L., Ciminelli V.S.T., Osseo-Asare K. (2010) The role of carbonate ions in pyrite oxidation in aqueous systems. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**(6), 1777-1789.

Chandra A.P., Gerson A.R. (2010) The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surf. Sci. Rep.* **65**(9), 293-315.

Chopard A., Plante B., Benzaazoua M., Bouzahzah H., Marion P. (2017) Geochemical investigation of the galvanic effects during oxidation of pyrite and base-metals sulfides. *Chemosphere.* **166**, 281-291.

Demers I., Mbonimpa M., Benzaazoua M., Bouda M., Awoh S., Lortie S., Gagnon M. (2017) Use of acid mine drainage treatment sludge by combination with a natural soil as an oxygen barrier cover for mine waste reclamation: Laboratory column tests and intermediate scale field tests. *Minerals Eng.* **107**, 43-52.

Diao Z., Shi T., Wang S., Huang X., Zhang T., Tang Y., Zhang X., Qiu R. (2013) Silane-based coatings on the pyrite for remediation of acid mine drainage. *Water Res.* **47**(13), 4391-4402.

Dockrey J.W., Lindsay M.B.J., Mayer K.U., Beckie R.D., Norlund K.L.I., Warren L.A., Southam G. (2014) Acidic microenvironments in waste rock characterized by neutral drainage: Bacteria–mineral interactions at sulfide surfaces. *Minerals.* **4**(1), 170-190.

Dold B. (2017) Acid rock drainage prediction: A critical review. *J. Geochem. Explor.* **172**, 120-132.

Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. (2007) The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cement Concr. Res.* **37**(12), 1590-1597.

Elbefling B., Nicholson R.V. (1996) Field determination of sulphide oxidation rates in mine tailings. *Water Resour. Res.* **32**(6), 1773-1784.

Elsetinow A.R., Borda M.J., Schoonen M.A.A., Strongin D.R. (2003) Suppression of pyrite oxidation in acidic aqueous environments using lipids having two hydrophobic tails. *Adv. Env. Res.* 7(4), 969-974.

Erguler G.K., Erguler Z.A., Akcakoca H., Ucar A. (2014) The effect of column dimensions and particle size on the results of kinetic column test used for acid mine drainage (AMD) prediction. *Miner. Eng.* **55**, 18-29.

Evangelou V.P., Zhang Y.L. (1995) A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **25**(2), 141-199.

Fala O., Molson J., Aubertin M., Bussière B. (2005) Numerical modelling of flow and capillary barrier effects in unsaturated waste rock piles. *Mine Water Environ*. **24**(4), 172-185.

Fala O., Molson J., Aubertin M., Dawood I., Bussière B., Chapuis R.P. (2013) A numerical modelling approach to assess long-term unsaturated flow and geochemical transport in a waste rock pile. *Int. J. Mining, Reclamation and Environment.* **27**(1), 38-55.

Fan R., Short M.D., Zeng S.-J., Qian G., Li J., Schumann R.C., Kawashima N., Smart R.S.C., Gerson A.R. (2017) The formation of silicate-stabilized passivating layers on pyrite for reduced acid rock drainage. *Environ. Sci. Technol.* **51**(19), 11317-11325.

Gautier J.-M., Oelkers E.H., Schott J. (2001) Are quartz dissolution rates proportional to B.E.T. surface areas? *Geochim. Cosmochim. Acta.* **65**(7), 1059–1070.

Gerke H.H., Molson J.W., Frind, E.O. (1998) Modelling the effect of chemical heterogeneity on acidification and solute leaching in overburden mine spoils. *J. Hydrol.* **209**, 166-185.

Ghorbani Y., Becker M., Mainza A., Franzidis J.-P., Petersen J. (2011) Large particle effects in chemical/biochemical heap leach processes – A review. *Miner. Eng.* 24, 1172-1184.

Hakkou R., Benzaazoua M., Bussière B. (2009) Laboratory Evaluation of the Use of Alkaline Phosphate Wastes for the Control of Acidic Mine Drainage. *Mine Water and the Environment.* **28**(3), 206.

Heidel C., Tichomirowa M., Junghans M. (2013) Oxygen and sulfur isotope investigations of the oxidation of sulfide mixtures containing pyrite, galena, and sphalerite. *Chem. Geol.* **342**, 29-43.

Huang X., Evangelou, V.P. (1992) Abatement of Acid Mine Drainage by Encapsulation of Acid Producing Geologic Materials. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Contact No. J0309013.

Igarashi T., Saito R., Sarashina M., Asakura K. (2006) Impoundment of excavated pyrite-bearing rock using silty covering soil. *Clay Sci.* **12**, 143-148.

Jaynes D.B., Rogowski A.S., Pionke H. B. (1984) Acid mine drainage from reclaimed coal strip mines. I. Model description. *Water Resour. Res.* **20**(2), 233-242.

Jerz J.K., Rimstidt J.D. (2004) Pyrite oxidation in moist air. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**(4), 701-714.

Jha R.K.T., Satur J., Hiroyoshi N., Ito M., Tsunekawa M. (2012) Suppression of pyrite oxidation by carrier microencapsulation using silicon and catechol. *Miner. Process. Extr. Metal. Rev.* **33**(2), 89-98.

Jiang C.L., Wang X.H., Parekh B.K. (2000) Effect of sodium oleate on inhibiting pyrite oxidation. *Int. J. Miner. Process.* 58, 305-318.

Kargbo D.M., Atallah G., Chatterjee S. (2004) Inhibition of pyrite oxidation by a phospholipid in the presence of silicate. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 3432-3441.

Kimball B.E., Rimstidt J.D., Brantley S.L. (2010) Chalcopyrite dissolution rate laws. *Appl. Geochem.* **25**(7), 972-983.

Kiventerä J., Lancellotti I., Catauro M., Poggetto F.D., Leonelli C., Illikainen M. (2018) Alkali activation as new option for gold mine tailings inertization. *J. Clean. Prod.* **187**, 76-84.

Kohfahl C., Greskowiak J., Pekdeger A. (2007) Effective diffusion and microbiologic activity as constraints describing pyrite oxidation in abandoned lignite mines. *Appl. Geochem.* **22**(1), 1-16.

Kollias K., Mylona E., Papassiopi N., Xenidis A. (2015) Conditions favoring the formation of iron phosphate coatings on the pyrite surface. *Desalin. Water Treat.* **56**(5), 1274-1281.

Lefebvre R., Hockley D., Smolensky J., Gélinas P. (2001a) Multiphase transfer processes in waste rock piles producing acid mine drainage: 1. Conceptual model and system characterization. *J. Contam. Hydrol.* **52**(3–4), 137-164.

Lefebvre R., Hockley D., Smolensky J., Lamontagne A. (2001b) Multiphase transfer processes in waste rock piles producing acid mine drainage: 2. Applications of numerical simulation. *J. Contam. Hydrol.* **52**(3–4), 165-186.

León E.A., Rate A.W., Hinz C., Campbell G.D. (2004) Weathering of sulphide minerals at circum-neutral-pH in semi-arid/arid environments: Influence of water content. SuperSoil 2004: 3rd Australian New Zealand Soils Conference, University of Australia, 7p.

Liu Z.-S., Huang C., Ma L., Dy E., Xie Z., Tufa K., Fisher E.A., Zhou J., Morin K., Aziz M., Meints C., O'Kane M., Tallon L. (2019) The characteristic properties of waste rock piles in terms of metal leaching. *J. Contam. Hydrol.* **226**, 103540.

Lorca M.E., Mayer K.U., Pedretti D., Smith L., Beckie R.D. (2016) Spatial and temporal fluctuations of pore-gas composition in sulfidic mine waste rock. *Vadose Zone J.* **15**(10), 1-13.

McKibben M.A., Barnes H.L. (1986) Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **50**(7), 1509-1520.

Méndez-Ortiz B.A., Carrillo-Chávez A., Monroy-Fernández M.G. (2007) Acid rock drainage and metal leaching from mine waste material (tailings) of a Pb-Zn-Ag skarn deposit: environmental assessment through static and kinetic laboratory tests. *Revista Mexicana Ciencias Geológicas*. **24**(2), 161-169.

Mielke R.E., Pace D.L., Porter T., Southam G. (2003) A critical stage in the formation of acid mine drainage: colonization of pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* under pH-neutral conditions. *Geobiology*. **1**, 81-90.

Millero F.J., Sotolongo S., Izaguirre M. (1987) The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**(4), 793-801.

Molson J.W., Fala O., Aubertin M., Bussiere B. (2005) Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. *J. Contam. Hydrol.* **78**(4), 343-371.

Molson J., Aubertin M., Bussière B., Benzaazoua M. (2008) Geochemical transport modelling of drainage from experimental mine tailings cells covered by capillary barriers. *Appl. Geochem.* **23**(1), 1-24.

Moncur M.C., Ptacek C.J., Lindsay M.B.J., Blowes D.W., Jambor J.L. (2015) Long-term mineralogical and geochemical evolution of sulfide mine tailings under a shallow water cover. *Appl. Geochem.* **57**, 178-193.

Mylona E., Xenidis A., Paspaliaris I. (2000) Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. *Miner. Eng.* **13**(10–11), 1161-1175.

Naidu G., Ryu S., Thiruvenkatachari R., Choi Y., Jeong S., Vigneswaran S. (2019) A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. *Environ. Pollut.* **247**, 1110-1124.

Nicholson R.V., Gillham R.W., Reardon E.J. (1990) Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **54**(2), 395-402.

Nordstrom D.K. (1985) The rate of ferrous iron oxidation in a stream receiving acid mine effluent. In: *Selected Papers in the Hydrologic Sciences* (ed. S. Subitzky). U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2270, Washington, DC, 113-119.

Nordstrom D.K., Blowes D.W., Ptacek C.J. (2015) Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl. Geochem.* **57**, 3-16.

Palandri J.L., Kharaka Y.K. (2004) A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Appli*cation to Geochemical Modeling. Open file report 2004-1068.* Menlo Park, U.S. Geological Survey.

Parisi D., Horneman J., Rastogi V. (1994) Use of bactericides to control acid mine drainage from surface operations. In: *Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference*. U.S. Bureau of Mines SP 06B-94, Pittsburgh, PA, 319-325.

Park I., Tabelin C.B., Magaribuchi K., Seno K., Ito M., Hiroyoshi N. (2018a) Suppression of the release of arsenic from arsenopyrite by Carrier-microencapsulation using Ticatechol complex. *J. Hazard Mater.* **344**, 322-332.

Park I., Tabelin C.B., Seno K., Jeon S., Ito M., Hiroyoshi N. (2018b) Simultaneous suppression of acid mine drainage formation and arsenic release by Carrier-microencapsulation using aluminum-catecholate complexes. *Chemosphere* **205**, 414-425.

Park I., Tabelin C.B., Jeon S., Li X., Seno K., Ito M., Hiroyoshi N. (2019) A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. *Chemosphere.* **219**, 588-606.

Pedretti, D., Mayer, K.U., Beckie, R.D. (2017) Stochastic multicomponent reactive transport analysis of low quality drainage release from waste rock piles: Controls of the spatial distribution of acid generating and neutralizing minerals. *J. Contam. Hydrol.* **201**, 30-38.

Pedretti, D., Mayer, K.U., Beckie, R.D. (2020) Controls of uncertainty in acid rock drainage predictions from waste rock piles examined through Monte-Carlo multicomponent reactive transport. *Stochastic Environ. Res. Risk Assessment.* **34**(1), 219-233.

Pérez-López R., Cama J., Nieto J.M., Ayora C., Saaltink M.W. (2009) Attenuation of pyrite oxidation with a fly ash pre-barrier: Reactive transport modelling of column experiments. *Appl. Geochem.* **24**(9), 1712-1723.

Pesic B., Oliver D.J., Wichlacz P. (1989) An electrochemical method of measuring the oxidation rate of ferrous to ferric iron with oxygen in the presence of Thiobacillus ferrooxidans. *Biotechnol. Bioeng.* **33**, 428-439.

Pozo-Antonio S., Puente-Luna I., Lagüela-López S., Veiga-Ríos M. (2014) Techniques to correct and prevent acid mine drainage: A review. *DINA*. **81**(184), 73-80.

Qiu G., Luo Y., Chen C., Lv Q., Tan W., Liu F., Liu C. (2016) Influence factors for the oxidation of pyrite by oxygen and birnessite in aqueous systems. *J. Environ. Sci.* **45**, 164-176.

Reedy B.J., Beattie J.K., Lowson R.T. (1991) A vibrational spectroscopic ¹⁸O tracer study of pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 1609-1614.

Ren X., Zhang L., Ramey D., Waterman B., Ormsby S. (2015) Utilization of aluminum sludge (AS) to enhance mine tailings-based geopolymer. *J. Mater. Sci.* **50**, 1370-1381.

Ribet I., Ptacek C.J., Blowes D.W., Jambor J.L. (1995) The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings. *J. Contam. Hydrol.* **17**, 239-273.

Rimstidt J.D., Vaughan D.J. (2003) Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67**(5), 873-880.

Romano C.G., Mayer K.U., Jones D.R., Ellerbroek D.A., Blowes D.W. (2003) Effectiveness of various cover scenarios on the rate of sulfide oxidation of mine tailings. *J. Hydrol.* **271**(1–4), 171-187.

Sapsford D.J., Bowell R.J., Dey M., Williams K.P. (2009) Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage. *Miner. Eng.* **22**(1), 25-36.

Sasaki K., Tsunekawa M., Hasebe K., Konno H. (1995) Effect of anionic ligands on the reactivity of pyrite with Fe(III) ions in acid solutions. *Colloids Surf. A.* **101**(1), 39-49.

Scharer J.M., Garga V., Smith R., Halbert B.E. (1991) Use of steady state models for assessing acid generation in pyritic mine tailings. In: *The Second National Conference on the Abatement of Acidic Drainage*. V. 2. Montreal, Canada, September 16 to 18, 1991, 211.

Seng S., Tabelin C.B., Kojima M., Hiroyoshi N., Ito M. (2019) Galvanic microencapsulation (GME) using zero-valent aluminum and zero-valent iron to suppress pyrite oxidation. *Mater. Trans.* **60**(2), 277-286.

Sidkina E.S., Mironenko M.V., Cherkasova E.V. (2020) Application of equilibrium-kinetic modeling for predicting the chemical composition of subdump waters of the Udokan deposit (Russia). *Geochem. Int.* **58**(13), 1419-1429. Singer P.C., Stumm W. (1970) Acid mine drainage – the rate limiting step. *Science.* **167**(3921), 1121-1123.

Skousen J.G., Ziemkiewicz P.F., McDonald L.M. (2019) Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. *Extr. Indust. Society.* **6**(1), 241-249.

Sobek A.A., Rastogi V., Benedetti D.A. (1990) Prevention of water pollution problems in mining: the bactericide technology. *Int. J. Mine Water*. 9(1-4), 133-148.

Sobek A.A., Schuller W.A., Freeman J.R., Smith R.M. (1978) Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. US EPA publication: EPA-600/2–78–054. Washington. 203 p.

Stumm W., Lee G.F. (1961) Oxygenation of ferrous iron. *Ind. Eng. Chem.* **53**, 143-146.

Sun H., Chen M., Zou L., Shu R., Ruan R. (2015) Study of the kinetics of pyrite oxidation under controlled redox potential. *Hydrometallurgy*. **155**, 13-19.

Tabelin C.B., Veerawattananun S., Ito M., Hiroyoshi N., Igarashi T. (2017a) Pyrite oxidation in the presence of hematite and alumina: I. Batch leaching experiments and kinetic modeling calculations. *Sci. Total Environ.* **580**, 687-698.

Tabelin C.B., Veerawattananun S., Ito M., Hiroyoshi N., Igarashi T. (2017b) Pyrite oxidation in the presence of hematite and alumina: II. Effects on the cathodic and anodic half-cell reactions, *Sci. Total Environ.* **581–582**, 126-135.

Tabelin C.B., Igarashi T., Villacorte-Tabelin M., Park I., Opiso E.M., Ito M., Hiroyoshi N. (2018) Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: a review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. *Sci. Total Environ.* **645**, 1522-1553.

Todd E.C., Sherman D.M., Purton J.A. (2003) Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH = 2 to 10) conditions: electronic structure and mineralogy from X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67**(5), 881-893.

Wang H., Dowd P.A., Xu C. (2019) A reaction rate model for pyrite oxidation considering the influence of water content and temperature. *Miner. Eng.* **134**, 345-355.

Williamson M. A., Rimstidt J. D. (1994) The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**(24), 5443-5454.

Williamson M.A., Kirby C.S., Rimstidt J.D., (2006) Iron dynamics in acid mine drainage. In: *7th International Conference on Acid Rock Drainage 2006, ICARD. V. 3.* American Society of Mining and Reclamation, St. Louis, 2411-2423.

Wilson D., Amos R.T., Blowes D.W., Langman J.B., Ptacek C.J., Smith L., Sego D.C. (2018a) Diavik Waste Rock Project: A conceptual model for temperature and sulfide content dependent geochemical evolution of waste rock – Laboratory scale. *Appl. Geochem.* **89**, 160-172.

Wilson D., Amos R.T., Blowes D.W., Langman J.B., Smith L., Sego D.C. (2018b) Diavik Waste Rock Project: Scale-up of a reactive transport model for temperature and sulfide-content dependent geochemical evolution of waste rock. *Appl. Geochem.* **96**, 177-190.

Wunderly M.D., Blowes D.W., Frind E.O., Ptacek C.J. (1996) Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: A numerical model. *Water Resour. Res.* **32**(10), 3173-3187.

Yu J.-Y., Park M., Kim J. (2002) Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite. *Geochem. J.* **36**, 119-132.

Zhang X., Borda M.J., Schoonen M.A.A., Strongin D.R. (2003) Adsorption of phospholipids on pyrite and their effect on surface oxidation. *Langmuir*. **19**, 8787-8792.

Zhou Y., Short M.D., Li J., Schumann R.C., Smart R.S.C., Gerson A.R., Qian G. (2017) Control of acid generation from pyrite oxidation in a highly reactive natural waste: A laboratory case study. *Minerals* **7**, Art. 89.

РАДИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В КРУПНЕЙШИХ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ЦЕНТРАХ АРМЕНИИ

© 2022 г. Г. А. Демирчян^{*a*}, Н. Э. Мовсисян^{*a*}, К. И. Пюскюлян^{*a*}, ^{*b*}, О. А. Беляева^{*a*}, *

^аЦентр эколого-ноосферных исследований (ЦЭНИ) НАН РА, ул. Абовяна, 68, Ереван, 0025 Республика Армения ^bАрмянская АЭС, Армавирский маар, Мецамор, 0910 Республика Армения

> *e-mail: olga.belyaaeva@cens.am Поступила в редакцию 07.06.2020 г. После доработки 17.11.2020 г. Принята к публикации 04.12.2020 г.

Горнорудная промышленность негативно влияет на окружающую среду, поскольку своей деятельностью загрязняет природу акцессорными элементами к числу которых можно отнести также так называемые первичные радионуклиды: изотопы урана ²³⁸U, тория ²³²Th и калия: ⁴⁰K. Города Капан и Каджаран являются крупнейшими горнорудными центрами Армении, где, начиная с 50-х гг. 20-го века добывались и обогащались медь, молибден и другие металлы. Целью данной работы являлось исследование технологически измененной естественной радиоактивности городской почвы и отходов горнорудной промышленности, а также оценка мощности дозы и канцерогенного риска, обусловленного естественными радионуклидами. Исследования выявили, что в городе Капан производственные объекты являются основными факторами перераспределения радионуклидов в городской почве, но, из-за низкого уровня удельной активности в руде, риск для здоровья населения в основном не превышал среднемирового значения. В Каджаране естественная радиоактивность почвы обусловлена материнскими породами (обогащенные монцонитами интрузивные породы), объекты горнодобывающего комплекса незначительно влияют на перераспределение радиоактивности. Высокая естественная радиоактивность городских почв Каджарана обусловливает потенциальный риск для здоровья населения.

Ключевые слова: горнодобывающая промышленность, радиогеохимическая сьемка, городские почвы, естественные радионуклиды, канцерогенный риск DOI: 10.31857/S0016752522010046

ВВЕДЕНИЕ

Горнодобывающая промышленность обуславливает разнородные негативные последствия в окружающей среде: истощение невозобновляемых ресурсов, деформация земной поверхности и отчуждение земель, нарушение гидрогеологического режима подземных и поверхностных вод, загрязнение окружающей среды и пр. (Комащенко и др., 2010; Carvalho, 2017; Jain et al., 2016). Среди перечисленного остра проблема нарушения естественного баланса химических элементов практически всех биогенных сред: воды, воздуха, почвы (Сает и др., 1990; Перельман, Касимов, 2000).

Практически в каждом горнодобывающем регионе могут быть выявлены потенциально опасные в радиоэкологическом отношении породы и руды. Естественная радиоактивность местности обусловлена в основном содержанием естественных природных радионуклидов в горных породах. В формировании природного радиационного фона местности наиболее значимыми являются первичные долгоживущие радионуклиды, образовавшиеся вместе с другими нерадиоактивными нуклидами земного вещества в процессе общего нуклеосинтеза (Титаева, 2000; Valković, 2019). Они могут быть классифицированы как радионуклиды, образующие радиоактивные семейства (ряды) и радионуклиды, не образующие семейств. ²³⁸U, ²³²Th и ²³⁵U, являются исходными радионуклидами для трех семейств, называемых также рядами урана-радия, тория и актиния соответственно, из коих последний, как правило, незначителен, поскольку он чрезвычайно редок в природе. Из радионуклидов второй группы наиболее важны ⁴⁰К и ⁸⁷Rb. ⁴⁰К составляет 0.012% от природного калия и является источником бета-и гамма-излучения. Это один из основных дозообразующих нуклидов как для внутреннего, так и внешнего облучения живых организмов. ⁸⁷Rb является чистым бета-излучателем, однако его вклад во внешнее облучение незначителен (Landa, 2007; Ojovan, Lee; 2014; Paschoa, Steinhäausler,

Горина пороли	Содержание з	Th /I⊺	
горные породы	U	Th	111/0
Интрузивные:	3.2	14	4.4
ультрабазиты	0.01	0.04	4
сиениты	3	13	4.3
базиты	0.8	3.2	4
гранодиориты	2.7	9.9	3.7
граниты	3.9	18	4.6
Эффузивные:	1.4	4.4	3.1
основные вулканиты	0.86	2.7	3.1
средние вулканиты	1.1	4.1	3.7
кислые вулканиты	4.5	13	2.9

Таблица 1. Среднее содержание урана и тория в основных типах магматических горных пород (Арбузов, Рихванов, 2010)

2010; Valković, 2019). Таким образом, при изучении радиационного фона часто рассматриваются дочерние радионуклиды 238 U, 232 Th и 40 K.

Из сводки, приведенной в табл. 1 следует, что интрузивные магматические породы более радиоактивны чем эффузивные (Арбузов, Рихванов, 2010). В процессе перемещения огромных масс горных пород, подземных вод, руд, продуктов их обогашения и переработки, естественные радиоактивные элементы и продукты их распада распространяются в окружающей среде (Рихванов, 2009; Сагателян и др., 2010; Carvalho, 2017; Tepanosyan et al., 2018), а в определенных условиях мобилизуются, проникая в пищевые цепи (Vosniakos, 2012). Перераспределение отмеченных радионуклидов и нарушение в почве природного соотношения изотопов (напр. ²³²Th/²³⁸U) вследствие деятельности человека. принято называть не "загрязнением", а "технологически повышенной (измененной) естественной радиоактивностью" (Al Nabhani et al., 2016; Landa, 2007; Paschoa, Steinhäusler, 2010). Горнодобывающая промышленность является одной из приоритетных отраслей экономики Армении. Согласно официальной статистике, доля горнодобывающей промышленности в структуре ВВП за 2018 г. составила 2.8%, в том же году добыча металлических руд составляла 14.8% от объема промышленной продукции в текущих ценах (Статистический..., 2019а). Крупнейшие горнодобывающие центры Армении находятся в Сюникской области, в городах Капан (медное и полиметаллическое месторождения) и Каджаран (сульфидное медно-молибденовое месторождение); промышленные комплексы являются градообразующими предприятиями (Геология Армянской ССР, 1967). По состоянию на 2017 г. в указанных городах проживает около 50 тыс. жителей (Статистический..., 2019а), что составляет 1.7% от всего населения страны.

В 2005—2008 гг. в городах Капан и Каджаран Центром эколого-ноосферных исследований (ЦЭНИ) НАН РА были проведены комплексные экологогеохимические исследования, включающие многофункциональную педогеохимическую съемку на территории городов (Сагателян и др., 2008; Сагателян и др., 2010; Saghatelyan et al., 2010; Tepanosyan et al., 2018; Sahakyan et al., 2015). В результате этих исследований доказано, что, как загрязнение городской среды, так и влияние на здоровье населения обусловлено не промышленными металлами, которыми являются молибден (Мо), медь (Cu), цинк (Zn), серебро (Ag), золото (Au) и пр., а акцессорными элементами руд (Сагателян и др., 2008; Сагателян и др., 2010; Saghatelvan et al., 2010; Saghatelyan et al., 2012; Sahakyan et al., 2015), к числу которых относятся и естественные радионуклиды ²³⁸U, ²³²Th, ⁴⁰K.

В период проведения эколого-геохимических исследований 2005-2008 гг. в городах Капан и Каджаран оценка радиоактивности городских почв ограничились измерением и картированием суммарной бета активности (Сагателян и др., 2008). Данные были получены ныне устаревшими методами. Исследования распределения и перераспределения естественных радионуклидов в указанных городах не проводилось. Недостаток информации об уровнях удельной активности радионуклидов в городских почвах и связанных с ними рисков для здоровья населения, а также роль горнорудной промышленности в технологически увеличенной естественной радиоактивности почв обуславливают необходимость исследования с использованием современных и соответствующиих международным стандартам методов для оценки радиоэкологической обстановки.

МЕТОДИКА

Объект исследований

На территории Армении по материалам ранее проведенных геологоразведочных работ (с 1948 г. Громовская, а в 1965–1975гг. – Кольцовская экс-



Рис. 1. Ураноносные рудные поля и рудные районы Армении (Алоян., 2010).

педиции), условно были выделены 4 крупных района, перспективных на радиоактивные элементы (Алоян, 2010): Сюникский район — междуречье Воротан-Охчи-Аракс в зоне Зангезурского глубинного разлома, выраженной парой региональных нарушений северо-западного простирания — Дебакли-Айригетским и Хуступ-Гиратагским; Ванадзор-Дилижанский район междуречье Дебед и Агстев в пределах Севано-Ширакского синклинория; Арзакан-Паракарский район бассейн реки Раздан субмеридионального простирания; Веди-Вайский район — левобережье реки Аракс и бассейн нижне-среднего течения реки Арпа (рис. 1).

Объектами данного исследования являются горнодобывающие центры Сюникского района — гг. Капан и Каджаран, а так же отходы производства: грунт из действующих и рекультивированых хвостохранилищ, отвалы пустых пород.

Город Капан является областным центром Сюникского района с 45135 постоянными жителями. Расположен в среднем течение реки Вохчи, на юго-восточных склонах Зангезурского хребта, между его отрогами: Баргушатским и Мегринским хребтами. Средняя высота – 910 м над уровнем моря (н.у.м.). Климат умеренно теплый, с холодными зимами (средняя температура в январе колеблется от $-3...-4^{\circ}$ С, с абсолютным минимумом -30° С) и снежным покровом каждый год и теплым летом (+19...+21°С с абсолютным максимумом 35°С). Годовое количество осадков составляет около 500—600 мм. Геологическое строение этого района

характеризуется сильно расчлененными юрскими вулканическими (базальт, андезит) и осадочными (брекчия, известняк, доломит и глинисый сланец) образованиями с подчиненными субвулканическими породами (рис. 2) (Асланян, 1958).

Капанское медное месторождение, ранее именуемое Катар-Кавартским (до 1917 г.) и Зангезурским (до 1942 г.), расположено в среднем течении реки Вохчи, левого притока реки Аракс. Официальная история Капанского месторождения исчисляется со времени получения первооткрывателем Яковом Розовым в 1846 г. "дозволения" на открытие им рудников и завода. Медно-полиметаллические рудные тела представлены жилами (более 450) и 14 штокверками (Ванюшин и др., 1957). Помимо меди, практический интерес представляют также Au и Ag, а также Zn и Pb. (Ванюшин и др., 1957; Геология Армянской ССР, 1967). В настоящее время в черте города эксплуатируются два месторождения: Капанское медно-пиритовое и Шаумянское золото-полиметаллическое. Капанский горно-обогатительный комбинат (КГОК) по переработке медной руды, выполняющий операции по дроблению, измельчению и флотации руды, расположен в пределах города. Помимо этого, на севере города находится заброшенный карьер Каварт. Хвосты от завода по переработке медной руды сбрасываются в хвостохранилище Гегануш, расположенное в южной части города. Другое действующее хвостохранилище, Арцваник, географически отделен от городской территории небольшим отрогом хребта Зангезур (Мкртчян, 1958).



Рис. 2. Геологическая карта территории городов Капан и Каджаран, преобразовано из (Национальный..., 2007).

Город Каджаран — типичный индустриальный город с постоянным населением 8233 чел. по состоянию на 2019 год (Статистический..., 2019). Город расположен на восточном склоне Зангезурского хребта, в верхнем водосборном бассейне реки Вохчи, на средней высоте 1750—1850 м н. у. м. (рис. 1 и 2). Климат умеренный, горный, с коротким прохладным летом и холодной зимой. Абсолютный минимум температуры —30°С, а абсолютный максимум температуры в июле-августе — +35°С. Среднегодовое количество осадков составляет 650 мм (Багдасарян, 1971).

Геологическое строение этого района характеризуется преимущественным распространением третичных вулканогенных и интрузивных породами: монцонитами и порфиритовыми гранитами-гранодиоритами (рис. 2). Каджаранское сульфидное медно-молибденовое месторождение приурочено к монцонитам, которые сильно изменены гидротермальными процессами. Основными минералами Каджаранского месторождения являются молибденит и халькопирит. Подчиненными минералами являются пирит, магнетит, гематит, сфалерит, а также самородные Те и Аu. Кроме того, руда содержит Re, Se и Ag (Геология Армянской ССР, 1967; Сагателян и др., 2008). Необходимо отметить также, что г. Каджаран находится в пределах Сюникского рудного района (рис. 1, Алоян, 2010), здесь описаны Пахрутское и Андское проявления гидротермального уран-молибденового типа с запасами 20 и 5–10 тыс. т и средним содержанием урана 0.2% и 0.34% соответственно (Алоян, 2010; Кочарян А.Е., 1969).

Разработка Каджаранского месторождения началась в 1950-х годах, и в настоящее время Каджаран является современным горнодобывающим центром. Медно-молибденовое месторождение эксплуатируется Зангезурским медно-мо-



Рис. 3. Пункты отбора проб городских почв и отходов производства на территории и в окрестности городов Капана (верхний рисунок) и Каджарана (нижний рисунок).

либденовым комбинатом (ЗММК), на котором выполняются операции дробления руды, измельчения и пенной флотации. Карьер месторождения и ЗММК расположены на западной границе города. Хвосты ЗММК накапливались в трех, ныне законсервированных хвостохранилищах близ города, в настоящее время транспортируются в хвостохранилище Арцваник, расположенное недалеко от города Капан.

Для данного исследования использовались архивные пробы педогеохимической съемки городских почв Капана (масштабом 1 : 25000) и Каджарана (масштабом 1 : 10 000), реализованной в 2007 и 2005 гг. соответственно (рис. 3). В исследования были включены также пробы из прилегающего к городам хвостохранилища. В общей сложности с территории Капана и Каджарана отобрано 145 и 49 проб соответственно.

Геохимическая съемка была проведена согласно стандартным методам, описанным в литературе (Ревич и др., 1982; Cochran, 1977; US EPA, 2002). Пробы отбирались методом конверта. В каждом пункте выбиралась площадка с ненарушенным почвенным покровом. Для получения представи-

тельной пробы городской почвы из углов и точки пересечения диагоналей каждой площадки лопатой из нержавеющей стали были отобраны 5 точечных проб поверхностного слоя почвы глубиной 0– 10 см. Пробы помещались в пластиковые пакеты, перемешивались, маркировались и транспортировались в лабораторию ЦЭНИ НАН РА. Для выявления фоновой концентрации химических элементов для каждого города были выбраны фоновые участки, подверженные минимальному человеческому воздействию и имеющие схожие педогелогические характеристики, что и территория исследованных городов. Фоновый участок Капана находился на расстоянии 3 км к северу от города, а Каджарана — к 5 км к востоку.

Пробы городских почв были высушены при комнатной температуре, просеяны через сито с диаметром отверстий менее 2 мм. После предварительной обработки почвенные пробы геохимических съемок были помещены в пластиковые контейнеры и складированы для длительного хранения в соответствии с ISO 18512 (2007). Эти складированные пробы использовались для радиологического исследования. Во всех архивных пробах были измерена суммарная альфа и бета активность. С целью изучения радионуклидного состава было отобрано по 10 проб (9 городских и 1 объедененная фоновая) для каждого города. Во избежание влияния человеческого фактора длы выборки проб использовался инструмент программы ArcMap 10.3 генератор случайных чисел. Пробы почв были отобраны из разных функциональных зон города: рекреационных (парки, скверы), жилых, производственных, сельскохозяйственных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор проб и анализы

Для измерения суммарной альфа/бета активности из предварительно высушенной, смешанной и просеянной массы было отделено 1 г почвы и дополнительно гомогенизировано в агатовой ступке. Из получившегося материала аликвота 0.5–0.7 г перенесена на стандартную пластиковую подложку диаметром 6 см и глубиной 1 мм. Толщина почвы в держателе не превышала 0.1– 0.2 мм с целью минимизации самопоглощения альфа и бета частиц в пробе.

Альфа/бета активность определялась на автоматической, низкофоновой, безгазовой альфа/бета установке iMatic, с программным обеспечением iLink[™] iSeries[™] (CANBERRA). До проведения измерений установка была откалибрована стандартными источниками альфа (²⁴¹Am) и бета (⁹⁰Sr/⁹⁰Y) излучений с геометрией идентичной измеряемым пробам. Время измерения каждой пробы составило 12000 с, а минимальная обнаруживае-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 1 2022

мая активность (MDA) составяла 14.0 и 7.0 Бк/кг для альфа и бета активностей соответственно (ISO 18589-6:2009).

Для идентификации и определения удельной гамма-активности радионуклидов были отобраны 10 представительных проб из трех функциональных районов каждого города: жилого, рекреационного и промышленного. Из каждой архивной пробы было взято 700 г почвы, которые помещались в стандартные пластиковые контейнеры Маринелли (объем 1100 мл), герметично закрывалась и оставлялась минимум на 3 нед. для достижения векового равновесия между радием, радоном и их короткоживущими дочерними радионуклидами. Для обнаружения радионуклидов был использован германиевый детектор высокой чистоты (HPGe) к которому подключен многоканальный анализатор DSA-1000 (CANBERRA). Детектор защищен 15 см медно-свинцовым слоем. Калибровка по энергии проводилась используя точечные источники ²²Na и¹⁵⁵Eu (CANBERRA), по эффективности калибровка была проведена с использованием программы LabSOCS, которая позволяет калибровать детектор без использования референтного источника определенной геометрии.

Получение спектра и его анализ проводились с помощью программного обеспечения Genie 2000. На получение гамма спектра для каждой пробы было потрачено 15000 сек. После учета фонового гамма излучения и эффекта Комптона, энергии радионуклидов регистрировались в следующих фотопиках: ²¹⁴Pb (351.9 кэВ), ²¹⁴Bi (609.2 кэВ), ²¹²Pb (239.0 кэВ), ²¹²Ві (727.0 кэВ), ²²⁸Ас (911.21 кэВ) и ⁴⁰К (1460.0 кэВ). Активности ²³⁸U и ²³²Th пересчитывались из активностей дочерних нуклидов для ²³⁸U по ²¹⁴Pb и ²¹⁴Bi, а для ²³²Th – по ²¹²Pb, ²¹²Bi и ²²⁸Ас. Для определения активности радионуклидов в фоновых участках городов, использовались смешанные фоновые пробы, каждая из которых получилась путем смешивания образцов равными количествами.

В рамках программы по обеспечению и контроля качества лабораторных работ были проведены измерения стандартного образца почвы IAEA-447, результаты не превышали допустимый предел ошибки ($\pm 2\sigma$). Помимо этого, была внедрена программа межлабораторных сличительных испытаний между лабораториями ЦЭНИ и ААЭС с использованием идентичных гамма-спектрометров. После дисперсного статистического анализа результатов измерений (ранговым не параметрическим тестом Крускал-Уоллеса) было выявлено, что полученные результаты коррелируют и статистически значимые различия не обнаружены.

Показотели	Капан		Кадж	Ениции измерения	
Показатель	альфа	бета	альфа	бета	Единица измерения
N	49	145	49	49	Наблюдение
N <mda< td=""><td>96</td><td>0</td><td>0</td><td>0</td><td>Наблюдение</td></mda<>	96	0	0	0	Наблюдение
Среднее	21.06	228.12	21.46	367.00	Бк/кг
Медиана	20.00	231.00	20.00	376.00	Бк/кг
Стандартное отклонение	7.41	69.01	13.64	105.65	Бк/кг
Минимум	15.00	73.00	3.50	18.20	Бк/кг
Максимум	45.50	581.00	60.30	607.00	Бк/кг
CV%	35	30	64	29	%
Асимметрия	1.73	0.82	0.89	-0.70	Безразмерный
Ошибка асимметрии	0.34	0.20	0.34	0.34	Безразмерный
Эксцесс	2.90	4.10	0.79	1.77	Безразмерный
Ошибка эксцесса	0.67	0.40	0.67	0.67	Безразмерный

Таблица 2. Описательные статистические показатели для суммарных альфа и бета активностей

Статистический анализ данных, картирование, вычисление радиологических показателей

Для статистического анализа данных использована программа SPSS. Были рассчитаны описательные статистические показатели для суммарной альфа/бета активности и активностей радионуклидов.

Карты пространственного распределения суммарной альфа/бета активности, удельной активности радионуклидов в почве и рассчитанных показателей были составлены в программной среде ArcGIS 10.3. Для построения карт суммарной альфа/бета активности в Капане и Каджаране использован метод интерполяции обратных взвешенных расстояний (Inverse Distance Weighted – IDW), принимая значения ниже MDA для альфа активности в Капане как MDA/2. Для построения карт показателя потенциального канцерогенного риска использован метод пропорциональных градуированных символов (Graduated Symbols).

Для количественной оценки радиологической опасности для населения были рассчитаны следующие показатели: Эквивалентная активность радия (RaEq) (1), мощность поглощенной дозы внешнего гамма излучения (ODRA) (2), годовая эффективная эквивалентная доза (AEDE) (3), фактор канцерогенного риска в течении жизни (ELCR) (4). Радиологические показатели рассчитаны согласно методике Научного комитета ООН по действию атомной радиации (НКДАР) и Международной комиссии по радиологической защите (UNSCEAR, 2000; ICRP, 1991):

(1) $\operatorname{RaEq} = C_{\rm U} + 1.43C_{\rm Th} + 0.077C_{\rm K}$,

- (2) $ODRA = 0.462C_U + 0.604C_{Th} + 0.0417C_K$,
- (3) AEDE = ODRA \times DCF \times OF \times T,

(4) $ELCR = AEDE \times DL \times RF$,

где: C_U , C_{Th} , C_K удельная активность ²³⁸U, ²³²Th, ⁴⁰K соответственно, DCF — коэффициент преобразования дозы (0.7 Зв/Гр); OF — коэффициент пребывания снаружи помещений (0.2 или 20% от времени); T — время (8760 ч/г); DL — продолжительность жизни; RF — фактор риска возникновения рака от поглощенного зиверта 1/Зв (для оценки стохастического воздействия используют 0.05/Зв).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Статистический анализ

Описательные статистические показатели суммарных альфа- и бета активностей для почв городов Капана и Каджарана представлены в табл. 2. В 66% проб из Капана суммарная альфа-активность была ниже минимальной детектируемой активности (<MDA) (<14 Бк/кг). Коэффициент вариации (CV%) суммарной бета активности равен 0.3 и 0.29 для Капана и Каджарана соответственно. В городских пробах медиана близка со средним арифметическим из чего следует, что в выборке имеется симметрия. Однако высокие показатели асимметрии и эксцесса, а также визуальная инспекция диаграмм размаха (рис. 4) свидетельствуют, что распределение для всех показателей выборках в целом не подчиняется нормальному закону и средние оценки подвержены влиянию выбросов и экстремумов.

Удельная активность естественных радионуклидов в почвах городов представлена в табл. 3. Аномально низкая активность, зафиксированная для всех радионуклидов в пробе К-30 г. Каджаран не учитывалась в расчете статистических показателей. В целом, размах значений удельной активности радионуклидов в почвах Капана уже, чем таковой, зафиксированный и Каджаране. Сред-



Рис. 4. Диаграммы размаха ("ящик с усами") значений суммарной альфа/бета активности в почвах городов Капана и Каджаран.

няя удельная активность радионуклидов в почвах Каджарана в 3.6, 2.5 и 1.9 раза превышает показатели, зафиксированные в Капане для 238 U, 232 Th и 40 K соответственно. Подобная закономерность прослеживается также для фоновой удельной активности 238 U и 232 Th исследованных городов (табл. 3).

Корреляционный анализ выявил положительную значительную ранговую корреляцию между бета активностью и удельной активностью естественных радионуклидов (табл. 4). Помимо этого, положительно коррелируют суммарные альфа и бета активности, тогда как корреляции между альфа активностью и радионуклидами не зафиксировано.

Распределение суммарной альфа/бета активности в почвах городов Капан и Каджаран

Как было отмечено ранее, в городской почве Капана суммарная альфа активность была меньше MDA в 66% проб, в том числе и в комплексной пробе фонового участка. Значения выше фона суммарной альфа активности зафиксированы в каньоне р. Вохчи у восточной границы города, и прилегают к Шаумянскому руднику, КГОК и хвостохранилищу Гегануш (рис. 5). Помимо этого, поля точечной конфигурации с значениями альфа активности до 40.5 Бк/кг зафиксированы вблизи Кавартского заброшенного карьера, а так-

Капан						Ka	джаран		
Номер	²³⁸ U	²³² Th	⁴⁰ K	RaEq	Номер	²³⁸ U	²³² Th	⁴⁰ K	RaEq
KF-20-s	61.0	22.5	598.0	139.2	K-30	0.0018	0.0045	0.017	0.01
KF-29-s	37.7	18.2	263.9	84.1	K-26	24.9	24.5	535.7	101.2
KF-35-s	16.4	18.4	308.1	66.5	K-33	70.0	26.0	396.0	137.7
KF-53-s	42.0	24.0	113.0	85.0	K-42	120.0	73.1	813.5	287.2
KF-79-s	29.0	16.0	267.0	72.4	K-43	203.9	80.4	933.9	390.8
KF-97-s	23.5	29.3	518.5	105.4	K-47	120.5	74.6	643.0	276.7
KF-115-s	13.8	7.0	170.6	36.9	K-48	230.0	78.0	472.0	377.9
KF-119-s	60.0	43.0	439.0	155.3	K-9	150.0	52.0	434.0	257.8
KF-128-s	44.0	28.0	130.0	94.1					
Минимум	13.8	7.0	113.0	36.9	Минимум	0.0018	0.0045	0.017	0.01
Максимум	61.0	43.0	598.0	155.3	Максимум	230.0	80.4	933.9	390.8
Среднее	36.4	22.9	312.0	93.2	Среднее*	131.3	58.4	604.0	261.3
Стандартное отклонение	17.8	11.6	180.5	40.0	Стандартное отклонение*	71.5	24.5	203.5	109.7
Фон	33.8	11.4	380.4	79.3	Фон	93.0	45.5	215.0	174.6

Таблица 3. Удельная активность (Бк/кг) естественных радионуклидов и эквивалентная активность радия (Бк/кг) в городских почвах Капана и Каджарана

* Показатели рассчитаны с исключением пробы К-30.

ДЕМИРЧЯН и др.

Параметр	Альфа активность	Бета активность	²³⁸ U	²³² Th	⁴⁰ K	RaEq
Альфа активность	1					
Бета активность	0.606*	1				
²³⁸ U	0.210	0.582**	1			
²³² Th	0.196	0.554*	0.854**	1		
⁴⁰ K	0.119	0.575*	0.539*	0.647**	1	
RaEq	0.126	0.649**	0.921**	0.951**	0.739**	1

Таблица 4. Непараметрическая ранговая корреляция Спирмена между суммарной альфа/бета активностью и удельной активностью естественных радионуклидов в почвах городов Капана и Каджарана

* Корреляция значительна при p < 0.05.

** Корреляция значительна при *p* < 0.01.

же в центральной части города, расположенного в пониженной части каньона р. Вохчи.

Суммарная бета активность на территории Капана (рис. 5) варьировала от 73 до 581 Бк/кг, со средним значением 228.1 Бк/кг, в то время как фоновая активность составляла 180 Бк/кг. В пределах основной жилой зоны Капана, расположеной в долине, простирающейся с востока на запад, суммарная бета-активность почв колеблется в диапазоне 200–300 Бк/кг, что превышает фоновое значение. Наиболее высокие уровни бета активности были зафиксированы в северной части Капана, возле заброшенного Кавартского карьера, а также на востоке города, на территории прилегающей к отвалам пустых пород Шаумянского рудника.

Таким образом, промышленные объекты Капанского горнодобывающего комплекса, являются источниками альфа-, бета-излучателей, которые, мигрируя в составе потоков ветрового и водного массопереноса (горно-долинные ветры, ливневые потоки и речной сток), аккумулировались в почвах пониженных частей рельефа: каньона р. Вохчи, где располагаются жилые части города.

Альфа активность в почве жилых районов Каджарана, как правило, не превышала фонового уровня 23.85 Бк/кг (рис. 6). Относительно высокая альфа-активность зафиксирована за пределами города на севере и юго-западе, на удалении от промышленных объектов, где в геологическом строении преобладают интрузивные породы.

Суммарная бета активности в Каджаране варьировала в пределах от 18.2–607.0 Бк/кг и составляла в среднем 363.7, что очень близко к значению, зафиксированному в почве фонового участка: 350 Бк/кг. Средний уровень бета-активности в городских почвах Каджарана превысил показатель Капана примерно в 1.6 раза, составив около 300–400 Бк/кг, но только в некоторых частях города был превышен при фоновом значении 350 Бк/кг. Наиболее высокие уровни бетаактивности были зафиксированы в районе, прилегающем к Зангезурскому медно-молибденовому комбинату (ЗММК).

Пространственное распределение суммарной альфа/бета активности (рис. 6) практически отражает геологическое строение местности (рис. 2). В почвах, развитых на богатых монцонитами интрузивных породах были зарегистрированы высокие значения альфа- и бета-активности, тогда как, а в почвах, образованных на эффузивных породах зафиксированы более низкие значения.

Удельная активность естественных радионуклидов в почвах городов Капан и Каджаран и оценка обусловленного ими риска для здоровья населения

В Капане удельные активности ²³⁸U, ²³²Th и ⁴⁰К колебались в пределах 13.83–61.0 Бк/кг, 6.976–43.0 Бк/кг, 113.0–598.0 Бк/кг, соответственно (табл. 3). Максимальные значения удельной активности радионуклидов были зарегистрированы в почвах районов, прилегающих к производственным объектам, где также были зарегистрированы максимальные значения суммарной бета-активности.

В Каджаране активность 238 U, 232 Th: 40 K в почве варьирует в пределах 24.89–230 Бк/кг, 24.49– 80.4 Бк/кг, 215–933.9 Бк/кг соответственно. Следует отметить, что в одном образце (K-30), который был взят с сельскохозяйственных угодий, прилегающих к городу, была обнаружена аномально низкая активность всех исследованных радионуклидов (табл. 3).

На основе удельной активности радионуклидов был рассчитан ряд радиологических параметров для оценки добавочно канцерогенного риска в течении жизни (табл. 5).

Исходя из содержания радионуклидов в капанских почвах, расчетные значения ODRA в жилой зоне города варьируют от 17.7 до 42.7 нГр/ч, незначительно превышая показатель фонового участка (38.3 нГр/ч). Значения ODRA жилой и рекреационной зон Капана ниже среднего мирового



Рис. 5. Суммарная альфа и бета активности почв в г. Капан (количество образцов: 145, причем, для значений <MDA альфа активности (96 образцов) принято значение MDA/2. Метод интерполяции – IDW).

значения 59 нГр/ч (UNSCEAR, 2000; табл. 5). Наиболее высокие значения ODRA получены для почв, отобранных вблизи Кавартского карьера (KF-20-s) и отвалов пустой породы в промышленной зоне Шаумянского рудника на северо-востоке города (KF-119-s). Значения AEDE варьировали в диапазоне 0.02–0.09 мЗв/год, превышая среднемировое значение (табл. 5) только в почвах



Рис. 6. Суммарная альфа и бета активности почв в г. Каджаран.

промышленной зоны Капана. Подобная закономерность была зафиксирована и для ELCR. Наибольшее значение показателя добавочного канцерогенного риска равно среднемировому значению: 2.9E-04 и получено для почв промышленной зоны на северной окраине города близ заброшенного Кавартского карьера (табл. 5, рис. 7).

В Каджаране значения ODRA варьировали от 48.6 до 180.3 нГр/ч со средним значением 114.4 нГр/ч, что почти вдвое превышает среднемировое значение, оцененное НКДАР (табл. 5). Значение AEDE, рассчитанное для фонового участка, некоторых городских жилых и промышленных районов, превысили среднемировое значение в 1.1-3 раза, варьируя от 0.06 до 0.22 мЗв/год. В трех пунктах отбора проб жилой и рекреационной зон г. Каджарана значения ELCR не превышали среднемировое значение, однако на севере и юго-востоке города, для почв, не затронутых горнорудной промышленностью и развитых на обогащенных естественными радионуклидами интрузивах, ELCR выше 2.9E-04 (табл. 5, рис. 7). Таким образом, в г. Каджаране превышение среднемирового

уровня канцерогенного риска обусловлено локальным природным, повышенным содержанием естественных радионуклидов в почве.

Суммарная альфа/бета активность и удельная активность радионуклидов в отходах горнорудного производства

Помимо городских почв данная работа охватывала также исследование отходов производства различного генезиса: пробы почв рекультивационного слоя и хвостов трех законсервированных хвостохранилищ ЗММК (Даразами, Пхрут и Вохчи), хвосты действующего хвостохранилища КГОК Гегануш, техногенный ил пульпопровода, а также пробы грунта с отвалов пустой породы Шаумянского рудника (рис. 3). В пробах отходов были замерены суммарные альфа и бета активности, определена удельная активность естественных радионуклидов: ²³⁸U, ²³²Th и ⁴⁰K.

В рекультивационном слое законсервированных хвостохранилищ ЗММК альфа активность варьирует в пределах 15–55 Бк/кг (табл. 6) и сопо-

	<u>Финиципалания 2000</u>	ODRA,	AEDE,	ELCR,
Проба	Функциональная зона	нГр/ч	мЗв/год	безразмерный
	Капан	I		1
KF-20-s	Шаумянский рудник, прилегающий грунт	66.7	0.08	2.9E-04
KF-29-s	Окраина города, городская почва	39.4	0.05	1.7E-04
KF-35-s	Жилой район, городская почва	31.6	0.04	1.4E-04
KF-53-s	Жилой район, городская почва	38.6	0.05	1.7E-04
KF-79-s	Рекреационная зона, почва городского парка	34.2	0.04	1.5E-04
KF-97-s	Рекреационная зона, городская почва	50.2	0.06	2.2E-04
KF-115-s	Жилой район, городская почва	17.7	0.02	7.6E-05
KF-119-s	Кавартский карьер, прилегающий грунт	72.0	0.09	3.1E-04
KF-128-s	Жилой район, городская почва	42.7	0.05	1.8E-04
Фоновый	_	20.2	0.05	1.6E-04
участок		38.3	0.05	
	Каджаран	I	I	I
K-26	Рекреационная зона, ненарушенная почва	48.6	0.06	2.1E-04
K-30	Городские сельскохозяйственные участки,	0.004	0.00001	1.8E-08
K-33	Старый карьер, прилегающий грунт	64.6	0.08	2.8E-04
K-42	Жилой район, городская почва	133.5	0.16	5.7E-04
K-43	Жилой район, городская почва	181.7	0.22	7.8E-04
K-47	Производственный район ЗММК, городская почва	127.6	0.16	5.5E-04
K-48	Жилой район, городская почва	173.1	0.21	7.4E-04
K-9	Городские сельскохозяйственные участки	118.8	0.15	5.1E-04
Фоновый	_	70.4	0.10	3.4E-04
участок		/9.4	0.10	
Среднемиро	вое значение (UNSCEAR, 2000)	59.0	0.07	2.9E-04

Таблица 5.	Радиологические параметры,	, рассчитанные і	на основе удельне	эй активности	сестественных ра	адионук-
лидов в поч	чвах городов Капана и Каджај	ране				

Габл	ица 6.	Суммарные альс	ра и бет	а активности в	почве хвостоу	хранилищ и	рекультивацион	ном слое почвы
------	--------	----------------	----------	----------------	---------------	------------	----------------	----------------

Номер образца	Описание	Альфа активность, Бк/кг	Бета активность, Бк/кг
K-65	Рекультивационная почва	25.3	368
K-10	хв. Даразами	35.2	451
K-64		20.2	394
K-65A	Хвосты Даразами	<mda< td=""><td>482</td></mda<>	482
K-4	Рекультивационная почва	<mda< td=""><td>569</td></mda<>	569
K-5	хв. Пхрут	<mda< td=""><td>529</td></mda<>	529
K-6		15	594
K-3		55	623
K-72	Рекультивационная почва	<mda< td=""><td>446</td></mda<>	446
K-70	хв. Вохчи	15.2	400
K-7	Хвосты Вохчи	<mda< td=""><td>535</td></mda<>	535
K-69		<mda< td=""><td>376</td></mda<>	376
K-68		<mda< td=""><td>190</td></mda<>	190

ставима со средним показателем, зафиксированным для городских почв Каджарана (табл. 6). В отличие от этого, альфа-активность хвостов оказалась ниже предела обнаружения (7.0 Бк/кг).

Суммарная бета активность как в хвостах (395.75 Бк/кг), так и в рекультивационном слое законсервированных хвостохранилищ ЗММК (486 Бк/кг) несколько выше чем средняя арифме-

тическая рассчитанная для городских почв Каджарана. Максимальное значение суммарной бета активности зарегистрировано для почвы хвостохранилища Пхрут.

Исходя из результатов гамма-спектрометрии отходов горнорудного производства (рис. 8) очевидно, что удельная активность 238 U и 232 Th зависит от "происхождения" отходов. Так, отходы обо-



Рис. 7. Показатель потенциального канцерогенного риска, обусловленного активностью естественных радионуклидов в почвах Капана и Каджарана.



Рис. 8. Удельная активность (Бк/кг) естественных радионуклидов в отходах производства.

гащения, т.е. хвосты как ЗММК, так и КГОК характеризуются пониженной активностью 238 U и 232 Th по сравнению с грунтом, отобранным с отвалов пустых породам, и техногенным илом (рис. 8), в которых активность радионуклидов рядов урана и тория выше, чем средняя активность в городской почве. Для 40 К подобной закономерности не зафиксировано.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материал многофункциональной педогеохимической сьемки крупнейших горнодобывающих промышленных городов Армении Капана и Каджарана был использован для исследования технологически измененной естественной радиоактивности городских почв и отходов производства.

Исследования суммарной альфа/бета активности и естественных радионуклидов в городских почвах свидетельствуют о том, что промышленные объекты Капанского горнодобывающего комплекса, являются источниками альфа- и бетаизлучателей, которые, мигрируя, локально накапливаются в почвах пониженных частей рельефа, где располагаются основные жилые районы г. Капана. В Каджаране пространственное распределение суммарной альфа/бета активности и естественных радионуклидов отражает геологическое строение местности: в почвах, развитых на богатых монцонитами интрузивных породах были зарегистрированы высокие значения суммарной альфа и бета активности и удельной активности радионуклидов, тогда как, а в почвах, образованных на эффузивных породах, зафиксированы более низкие значения. Объекты горнопромышленного комплекса г. Каджарана не играют значимой роли в перераспределении естественной радиоактивности почв. Для обоих городов суммарная бета активность почв положительно коррелирует с суммарной альфа активностью и удельной активностью естественных радионуклидов, тогда как корреляции между альфа активностью и радионуклидами не зафиксировано. В целом радиоактивность почв г. Капана значительно ниже, чем в Каджаране, что отмечено и на собственно городской территории и в пределах фоновых участков.

В промышленных отходах удельная активность 238 U и 232 Th зависит от степени переработки пород: в отходах обогащения, т.е. в хвостовом материале, удельная активность 238 U и 232 Th ниже соответствующих среднегородских показателей. В прочих отходах: материале отвалов пустых пород, в рекультивационной почве законсервированных хвостохранилищ, в техногенном иле удельная активность 238 U и 232 Th выше или на уровне среднегородских показателей. Для 40 K подобной зависимости не выявлено. В Капане отходы производ-

ства второго типа действуют как фактор технологического изменения естественной радиоактивности городских почв.

Наибольшее значение показателя потенциального канцерогенного риска равно среднемировому значению и получено для почв промышленной зоны на северной окраине города близ заброшенного Кавартского карьера, где отсутствует постоянное население.

Дозовая нагрузка и связанный с ней канцерогенный риск для здоровья населения в г. Капане в основном не превышают среднемировых значений, тогда как в г. Каджаране эти показатели выше среднемировых, используемых НКДАР ООН как пороговые.

Суммируя выводы, изложенные выше, приходим к заключению, что, хотя в Капане промышленные объекты являются источником технологически измененной естественной радиоактивности, потенциальный риск здоровью населения низкий. В Каджаране, потенциальный риск здоровью населения, обусловлен повышенным радиационным фоном, который является производным от геологического строения территории города.

Авторы выражают благодарность отделу геохимии окружающей среды ЦЭНИ НАН РА за предоставления фактического материала для данного исследования и персоналу лаборатории защиты окружающей среды ААЭС.

Эколого-геохимические исследования в г. Каджаране осуществлены при финансовой поддержке офиса ОБСЕ в Ереване и муниципалитета г. Каджарана (2005 г.). Педогеохимическая сьемка почв в г. Капане провеяна при финансовой поддержке офиса ОБСЕ в Ереване (2007 г.). Радиологические исследования проведены в рамках программы базового финансирования ЦЭНИ НАН РА в 2016 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алоян П.Г. (2010) Ураноносность геологических фомаций Армении. Ереван: ГЕОИД, 184 с.

Арбузов С.И., Риханов Л.П. (2010) Геохимия радиоактивных элементов: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 300 с.

Асланян А.Т. (1958) Региональная геология Армении. Ереван: Айпетрат, 430 с.

Багдасарян А.Б. (1971) Физическая география Армянской ССР. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 548 с.

Ванюшин С.С. Лейе Ю.А., Малхасян Э.Г. (1957) Кафанское медное месторождение (геологическое строение и перспективы) Ереван: Кавказское Научное-Техническое Общество Цветной Металургии, 72 с.

Геология Армянской ССР (1967) Том VI. Металлические полезные ископаемые. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 540 с.

Комащенко В.И., Голик В.И., Дребенштедт К.К. (2010) Влияние деятельности геологоразведочной и горнодо-

бывающей промышленностина окружающую среду. М.: КДУ, 356 с.

Кочарян А.Е. (1969) Условия образования и закономерности размещения уранового оруденения на территории Армянской ССР. Дис. на соискание уч. ст. докт. геол.-мин. наук. Ереван: Институт геологических наук АН АрмССР, 488 с.

Мкртчян С.С. (1958) Зангезурская рудоносная область Армянской ССР. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 290 с.

Национальный атлас Армении (2007) Том А. Ереван: Тиграм Метц, с. 74-75

Перельман А.И., Касимов Н.С. (1999) Геохимия ландшафта. М.: Изд.во Московского государственного университета, 610 с.

Ревич Б.А., Сает Ю.Е., Смирнова Р.С. (1982) Методические рекомендациипо геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами. М.: ИМГРЭ, 112 с.

Рихванов Л.П. (2009) Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиоэкологии: Учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ 430 с.

Сагателян А.К., Геворкян В.Ш., Аревшатян С.Г., Саакян Л.В. (2008) Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды города Каджарана. Ереван: Изд-во Центр эколого-ноосферных исследований НАН РА, 200 с.

Сагателян А.К., Саакян Л.В., Микаелян М.Г., Беляева О.А. (2010) Эколого-геохимический анализ рисков влияния горно-рудной промышленности на устойчивое развитие в Армении. Известия РАН, Серия Географическая. (5), 87-93

Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. (1990) Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 335 с.

Статистический ежегодник Армении (2019). Общий обзор. Статистический комитет Республики Армения, https://armstat.am/file/doc/99516733.pdf

Статистический ежегодник Армении (2019а). Промышленность. Статистический комитет Республики Армения, https://armstat.am/file/doc/99516788.pdf

Титаева Н.А. (2000) *Ядерная геохимия*: М.: Изд-во Московского Университета, 336 с.

Al Nabhani K., Khan F., Yang M. (2016) Technologically enhanced naturally occurring radioactive materials in oil and gas production: a silent killer. *Process Saf. Environ. Protect.* (99), 237-247

Carvalho F.P. (2017). Mining industry and sustainable development: time for change. *Food Energy Secur.* **6**(2), 61-77.

Cochran W.G. (1977) *Sampling Techniques*. John Wiley & Sons inc, 428 p.

IAEA-TECDOC-1271 (2002) Technologically enhanced natural radiation (TENR II). Proceedings of International Symposium. Rio de Janeiro, 12–17 September, 1999. Vienna: IAEA 371 p.

ICRP (1991) *Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Publication 60.* Oxford, New York, Frankfurt, Seoul, Sydney, Tokyo: Pergamon Press, 442 p.

ISO 18512:2007. Soil quality – Guidance on long and short term storage of soil samples

ISO 18589-6:2009. Measurement of radioactivity in the environment – Soil – Part 6: Measurement of gross alpha and gross beta activities.

Jain R.K., Cui Z. "Cindy," Domen J.K. (2016) Chapter 4. Environmental Impacts of Mining. *Environmental Impact of Mining and Mineral Processing. Management, Monitoring, and Auditing Strategies.* Boston: Butterworth-Heinemann, 53-157.

Landa E.R. (2007) Naturally occurring radionuclides from industrial sources: characteristics and fate in the environment. *Radioactivity in the Environment* (Ed. Shaw G.) 10, 211-237.

Ojovan M.I., Lee W.E. (2014) Naturally Occurring Radionuclides. In *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation* (Second Edition). Elsevier, 31-39.

Paschoa A.S., Steinhäusler F. (2010) Chapter 3 – Terrestrial, Atmospheric, and Aquatic Natural Radioactivity. *In Radioactivity in the Environment, Volume 17* (Eds. Paschoa A.S. and Steinhäusler F.). Elsevier, 29-85.

Saghatelyan A., Sahakyan L. Belyaeva O. (2012) Polluted Irrigation Waters as a Risk Factor to Public Health. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry.* **7**(2), 84-88.

Saghatelyan A., Sahakyan L., Belyaeva O., Mikayelyan M. (2010) Heavy Metals Accumulation in System Soil-Farm Crops under the Impact of Mining Industry. In *Articles of the First Symposium on Medical Geology*. Tehran: Geological Survey of Iran, 38-46.

Sahakyan L., Belyaeva O., Saghatelyan A. (2015) Mercury pollution issues in Armenia's mining regions. In *Processings The 15th International Multidisciplinary Scientific Conference SGEM 2015. Vol. 1. Ecology & Environmental Protection*. Alben, 513-520.

Tepanosyan G., Sahakyan L., Belyaeva O., Asmaryan Sh., Saghatelyan A. (2018) Continuous impact of mining activities on soil heavy metals levels and human health. *Science of the Total Environment.* 639, 900-909.

UNSCEAR (2000). Sources and effects of ionizing radiation. Vol. I, \mathbb{N} Annex B. 156 p.

US EPA (2002) *EPA QA/G-5S: Guidance on Choosing a Sampling Design for Environmental Data Collection.* Washington DC: Office of Environmental Information US EPA, 178 p.

Valković V. (2019) Radioactive nuclides in nature. In: Radioactivity in the Environment (Second Edition). Elsevier, 1-29.

Vosniakos F.K. (2012) Status of the Problem. In *Radioactivity Transfer in Environment and Food. Environmental Science and Engineering.* Berlin, Heidelberg: Springer, 1-22.

98