



**ПРИКЛАДНАЯ**  
 **ГЕОХИМИЯ**

Выпуск 4

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

2003

Министерство природных ресурсов Российской Федерации  
Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии  
редких элементов  
ИМГРЭ – ООО «Геодизайн»

# ПРИКЛАДНАЯ ГЕОХИМИЯ

*Выпуск 4*

*Аналитические  
исследования*



Москва – 2003

УДК 550.84

Прикладная геохимия. Выпуск 4. Аналитические исследования. / Главные редакторы *Э.К.Буренков, А.А.Кременецкий*. Сборник статей. – М.: ИМГРЭ, 2003, 394 с.

ИМГРЭ издает серию тематических сборников «Прикладная геохимия», в которых освещаются достижения в различных направлениях геохимических исследований: геохимическое картирование, экологическая геохимия, прогнозно-поисковая геохимия, аналитические методы, геохимические прогнозно-поисковые полигоны, методы компьютерной обработки геохимической информации, геохимия шельфа, радиогеохимия.

Четвертый выпуск: аналитические исследования.

### **Редакционная коллегия**

#### *Главные редакторы*

*Э.К.Буренков, А.А.Кременецкий*

#### *Члены редколлегии:*

*Э.Н.Баранов, А.А.Головин (зам. главного редактора),  
С.В.Григорян, В.А.Жариков, П.В.Коваль,  
М.В.Кочетков, Н.П.Лаверов, Б.К.Михайлов,  
А.Ф.Морозов, Е.И.Филатов, В. Кадунас,  
Дж.О.Плант, Р.Салминен, К.Врана*

ISBN 5-901244-04-4

© Институт минералогии,  
геохимии и кристаллохимии  
редких элементов (ИМГРЭ),  
2003 г.

## От редакторов

Предлагаемый Вашему вниманию четвертый сборник статей продолжает знакомить широкий круг специалистов-геохимиков с достижениями геохимической службы в Российской Федерации. Предыдущие выпуски были посвящены «Геохимическому картированию», «Экологической геохимии», «Прогнозу и поискам рудных месторождений». Настоящий сборник дает представление о состоянии аналитических работ, методах определения содержания химических элементов в различных средах при проведении научных, методических и производственных работ. Высокое качество геохимических исследований, их результативность и эффективность сегодня немыслимы без прецизионных методов анализа, выполняемых на современной аппаратуре, отвечающей самым высоким требованиям (чувствительность, точность, воспроизводимость).

Председатель оргкомитета 19-го Международного симпозиума по поисковой геохимии доктор Б.Смит (Канада) обращаясь к участникам сказал: «Мы входим в XXI век, и многие территории, где проводятся геологоразведочные работы, перекрыты безрудными рыхлыми или консолидированными образованиями. Аналитические методики, предложенные для опознания таких территорий, похожи на те, что использовались пионерами поисковой геохимии... Однако процессы рассеяния, образующие здесь геохимическое поле, далеко не полностью поняты. По сути геохимики сейчас вернулись к отправной точке. И в этом — основная проблема, поставленная перед ними нуждами нового века: как найти промышленные скопления минерального сырья в столь трудных условиях?».

Мы полагаем, что решение этих проблем возможно только при наличии современной аналитической базы и использовании огромного многолетнего опыта работ, накопленного предыдущими исследователями.

Использование современных аналитических возможностей расширит наши знания о закономерностях миграции и распределении химических элементов в связи с рудообразованием. А это, в свою очередь, приведет к разработке новых теоретических предпосылок для создания новых методов и методик поисков и оценки месторождений полезных ископаемых, поскольку, по нашему глубокому убеждению, перспективы поисковой геохимии безграничны.

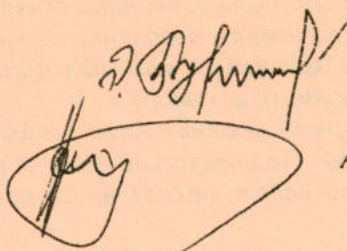
В ИМГРЭ аппаратурно-аналитическая служба развивается с 1956 года, что позволило за эти годы получить опыт работы по разработке новой аналитической аппаратуры, стандартных образцов и производству химико-аналитических работ с различными природными объектами.

При использовании различных методов и прецизионной аналитической аппаратуры в лабораториях проводятся анализы горных пород, руд, почв, донных отложений и растворов разной насыщенности с определением рудных, редких и рассеянных элементов и пределом обнаружения ниже кларковых.

Существующая аналитическая база ИМГРЭ представлена современным оборудованием зарубежного и отечественного производства, позволяющим определять макро- и микроэлементы с высокой точностью. Перечень оборудования ИМГРЭ: масс-спектрометр Elan 61-DRC фирмы Perkin Elmer (МС ИПС), атомно-эмиссионный спектрометр ОПТИМА 3300 (АЭОС ИПС), атомно-абсорбционный спектрометр СИМАА (АСС), атомно-абсорбционный спектрометр Кванта-2А. Кроме того используются рентгенофлуоресцентные спектрометры СРМ-25 и АРФ-6 (РФА) и др. В зависимости от решаемых задач используется различная комбинация методов, позволяющая определить от одного до семидесяти элементов.

Полагаем, что дальнейшее развитие прикладной геохимии и решение современных задач геохимии будет базироваться на результатах аналитических работ, выполненных высоко прецизионными методами анализа, что приведет к новым открытиям.

С уважением



Э.К.Буренков

А.А.Кременецкий

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИК АНАЛИЗА

УДК [543.51+543.53]:549.6

*Д.З.Журавлев, С.Ю.Соколов, В.И.Богатов*

### **МЕТОДИКИ ICP-АНАЛИЗА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ИМГРЭ**

*ИМГРЭ, Москва*

В статье описаны разработанные и апробированные в ИМГРЭ методики многоэлементного анализа на приборах с индуктивно связанной плазмой. Даны характеристики способов пробоподготовки силикатных образцов для анализа на ICP-OES (главные породообразующие компоненты и относительно распространенные редкие элементы) и ICP-MS (редкие элементы, РЗЭ и т.д.). Рассмотрены преимущества и недостатки кислотного разложения проб и разложения сплавлением с флюсом. Описаны метрологические процедуры, позволяющие контролировать воспроизводимость и точность анализа.

### **Введение**

Методы многоэлементного анализа на приборах с индуктивно связанной плазмой, развиваемые в ИМГРЭ, ориентированы в первую очередь на анализ силикатных образцов – пород, минералов и руд, поэтому важнейшей предпосылкой получения воспроизводимых и правильных результатов анализа является использование для каждого образца такой методики подготовки проб, которая надежно обеспечивала бы полное разложение образца без заметных потерь анализируемых элементов и контролируемый минимальный уровень загрязнения его компонентами, содержащимися в реактивах. В практике аналитических работ ИМГРЭ используются ICP-оптический эмиссионный спектрометр Optima 3300 и ICP масс-спектрометр Elan 6100 DRC. Принципиальные конструктивные отличия приборов определяют области их применения. Optima весьма устойчива к высоким концентрациям элементов в растворе анализируемой пробы, но имеет относительно высокие пределы обнаружения. ICP-MS Elan, наоборот, в состоянии определять редкие элементы в растворе на уровне  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  масс. частей, но весьма чувствителен к степени концентрированности матрицы раствора.

На основании опыта работ ИМГРЭ можно утверждать, что для выполнения анализа на ICP-OES (главные породообразующие компоненты и относительно распространенные редкие элементы) и ICP-MS (редкие элементы, РЗЭ и т.д.) следует применять разные методики разложения проб.

В настоящее время в практике микроэлементного анализа применяются два принципиально различающихся способа разложения силикатных проб – сплавление с флюсом и кислотное разложение. Оба они имеют определенные преимущества и недостатки.

Сплавление образца с метаборатом лития обеспечивает полное разложение практически всех компонентов горных пород и характеризуется достаточно высокой производительностью. В то же время условия сплавления (пятикратное по отношению к массе образца количество флюса, почти непреодолимые трудности по обеспечению чистоты и предотвращению перекрестного загрязнения образцов во время сплавления и последующего растворения сплава) гарантируют высокий уровень загрязнения пробы посторонним веществом, что для ряда микроэлементов может оказаться решающим фактором в возможности точного определения их концентраций. Кроме того, масса анализируемого образца многократно увеличивается за счет флюса, что приводит к нежелательному увеличению матричного эффекта во время собственно масс-спектрометрического анализа.

Метод сплавления хорошо себя зарекомендовал при использовании  $\text{LiBO}_2$  высокой чистоты для проведения анализов на ICP-OES Optima. Однако даже при 1000-кратном разбавлении растворов проб после анализа на ICP-OES с целью определения редких элементов на ICP-MS в условиях большого количества проб приводит к быстрому фоновому загрязнению масс-спектрометра литием и бором, появлению устойчивых интерференций памяти и перегрузке детектора в короткие сроки.

Кислотное разложение силикатного материала имеет два главных недостатка: относительно низкую производительность и неполное вскрытие ряда минералов, устойчивых к действию кислот (главным образом, различные оксиды: шпинелиды, корунд и др.). Однако эти минералы обычно не являются концентраторами микроэлементов, интересующих петрологов и геохимиков (за исключением хрома, платиноидов и некоторых других), и неполное их разложение не сказывается на результатах микроэлементного анализа горных пород. С другой стороны использование способа кислотного разложения позволяет сравнительно просто обеспечить низкий уровень загрязнения проб микроэлементами из реактивов – кислоты легко подвергаются глубокой очистке в лабораторных условиях при наличии соответствующего оборудования. Очень важным преимуществом кислотного способа разложения является также отсутствие дополнительных матричных эффектов при масс-спектрометрическом анализе и более низкий (на порядок и более) предел обнаружения большинства микроэлементов.

Оба способа разложения имеют общий и очень важный недостаток, ограничивающий круг анализируемых элементов, а именно – неконтролируемые потери легколетучих элементов при выпаривании (кислотное разложение) и сплавлении. Поэтому точный анализ таких элементов как сера, селен, мышьяк, олово и ряд других возможен только из проб воды, нефтей и пр., где отсутствуют стадии выпаривания растворов проб.

Основываясь на изучении литературных данных и собственном опыте работ по разложению геологических проб, мы сконцентрировали усилия на разработке надежного и достаточно производительного кислотного метода вскрытия силикатного материала для последующего микроэлементного анализа на ICP-масс-спектрометре.

Разработанная методика основана на использовании микроволновой печи MULTIWAVE производства фирмы Anton Paar. Навеска пробы массой 50–100 мг разлагается в тефлоновой капсуле в смеси плавиковой и азотной кислот при температуре 250°C и давлении 75 бар в течение 50 минут. Фториды металлов разрушаются путем добавления к сухому остатку пробы и последующего выпаривания 5–7 мл 6,2 N соляной кислоты при температуре 90°C в течение 1 часа. После этого в пробу вводится строго дозированное количество внутреннего стандарта, в качестве которого выбран индий, и 3 мл 3 N азотной кислоты. В течение 15–20 минут при температуре около 200°C хлориды полностью переводятся в нитраты, и после разбавления пробы в 1000 раз (т.е. вес раствора пробы массой 50 мг доводится до 50 г) проба готова к анализу. Конечная концентрация азотной кислоты составляет 0,5 N. Микроволновая печь позволяет одновременно разлагать до 6 проб. С учетом промежуточных операций (взвешивание, мытье капсул и пр.) производительность составляет примерно 12 проб за смену. Методика обеспечивает полное разложение большинства магматических, метаморфических и осадочных пород, включая содержащиеся в них трудно вскрываемые минералы (циркон, монацит и пр.). Исключения составляют породы с высоким содержанием органического вещества и шпинелидов. Для пород с высоким содержанием органики разработан соответствующий вариант методики, а надежный анализ шпинелидов с применением кислотного способа разложения, по-видимому, невозможен (поэтому метод не позволяет точно и правильно определить хром при наличии в породе хромита). Все используемые кислоты дважды перегнаны в кварцевом (тефлоновом – для плавиковой кислоты) аппарате из исходных реактивов квалификации Х.Ч. или Ос.Ч.

Для силикатных проб с высоким содержанием органики (черные сланцы, почвы и пр.) разработан вариант методики, включающий дополнительную стадию: после разрушения фторидов проба выдерживается в течение 30 минут при температуре 250°C в смеси 3 мл царской водки и 0,5 мл 30%-ной перекиси водорода. Это обеспечивает окисление органического вещества до углекислоты, графит остается в пробе в виде черного осадка.

### **Анализ микроэлементов из силикатных проб на Elan 6100 DRC**

Разработана методика анализа 43 микроэлементов из проб горных пород и минералов после кислотного разложения. Масс-спектрометрический анализ на приборе Elan 6100 DRC проводится в стандартном режиме (реакционная ячейка не задействована) при следующих параметрах:

Поток распыляющего аргона .....	0,92–0,95 л/мин
Вспомогательный поток аргона .....	1,17 л/мин
Поток плазмообразующего аргона .....	15 л/мин
Мощность генератора плазмы .....	1270 Вт
Напряжение на детекторе в счетном режиме .....	1400–1470 В

После процедуры ежедневной проверки чувствительности прибора, рекомендованной фирмой Perkin Elmer, проводится калибровка чувстви-

тельности прибора по всей шкале масс с помощью четырех стандартных растворов:

N 1) K, Na, U, Th.

N 2) Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, Y, Yb, Zr, Hf.

N 3) Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, Zn.

N 5) B, Ge, Mo, Nb, P, Re, Ti, W, Ta.

Указанные растворы приготовлены из стандартных растворов с концентрацией 1000 мкг/мл, поставляемых фирмой Perkin Elmer. Концентрации рабочих растворов, которые обновляются каждые 1–2 месяца, составляют 30–70 нг/мл. Такая концентрация растворов выбрана с целью перекрытия наиболее вероятных концентраций микроэлементов в растворе пробы. По результатам измерений стандартных растворов строятся зависимости «сигнал–концентрация», которые в дальнейшем используются для расчета концентраций элементов в реальных образцах (эти процедуры осуществляются автоматически с помощью программного обеспечения Elan).

Затем анализируются геологические пробы, анализ которых чередуется с анализом стандартного образца с периодичностью 1:5–1:10. В качестве стандартного образца используется внутрилабораторный хорошо аттестованный стандартный образец горной породы, разложенный по той же методике, что и реальные образцы. Анализ ведется непрерывно до момента исчерпания аргона в баллоне (около 5 часов).

После смены баллона процедура калибровки повторяется.

Обсчет полученных данных включает в себя учет снижения чувствительности прибора за счет влияния матрицы пробы (это осуществляется по результатам измерения внутреннего стандарта – индия) и учет изменения чувствительности прибора во времени из-за загрязнения системы источника ионов (плазменная горелка и конуса главным образом) и вариаций чувствительности в зависимости от массы измеряемого изотопа. Учет последних двух факторов осуществляется по результатам параллельных анализов стандартного образца. Двойной учет возможных систематических ошибок позволяет проводить анализ 43 элементов (Li, Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Tl, Pb, Bi, Th, U) с точностью не хуже  $\pm 10\%$  отн. при содержании элемента больше 10–20 ПО (ПО – предел обнаружения). Здесь имеется в виду только аппаратурная погрешность. Ошибки, связанные с недоразложением пробы (хром, например) или с непредставительностью навески, могут существенно превышать указанную величину. В большинстве случаев, однако, точность анализа указанных элементов заключена в пределах 3–20% отн.

### ***Метрология и оперативная экспертная оценка качества результатов***

Для метрологического обеспечения аналитических работ и контроля качества получаемых результатов регулярно проводятся следующие мероприятия.

Приготовление смешанных стандартных растворов на 26, 18, 9 и 6 элементов соответственно проводится по мере необходимости и по мере истечения срока их использования (не более 1–2 месяцев). Приготовление растворов осуществляется весовым способом из опорных растворов индивидуальных элементов, поставляемых фирмой Perkin Elmer, концентрация которых известна с точностью  $\pm 0,5\%$  отн. Погрешность определения концентраций во вторичных растворах не хуже  $\pm 1\%$  отн. Хранение всех стандартных растворов осуществляется в темноте при температуре  $0^{\circ}\text{C}$ .

Калибровка чувствительности прибора проводится перед началом анализа каждой серии проб и состоит из двух этапов. На первом этапе определяется чувствительность прибора по 5–6 опорным элементам, перекрывающим весь диапазон измеряемых масс, и оценивается предел обнаружения этих элементов, который должен соответствовать паспортным данным прибора. В случае несоответствия основных аналитических характеристик паспортным параметрам прибора осуществляется ряд оптимизационных анализов калибровочных растворов согласно руководству по эксплуатации масс-спектрометра [ELAN 6100 DRC, Software Kit, May 2000, PerkinElver SCIEX instrument]. При необходимости оптимизируются некоторые критичные к качеству анализа параметры (скорость потоков аргона, мощность генератора плазмы и др.). На втором этапе проводится калибровка чувствительности прибора по каждому из измеряемых в пробе элементов с помощью стандартных смешанных растворов. Точность такой калибровки составляет 2–7% отн. в зависимости от элемента. Концентрация каждого элемента в стандартных смешанных растворах устанавливается так, чтобы перекрыть по возможности ожидаемый диапазон изменения концентраций в анализируемых геологических пробах.

Контроль качества получаемых результатов осуществляется путем параллельных анализов стандартных образцов (СО) горных пород, концентрации элементов в которых аттестованы с точностью 2–10% (используются образцы СГ-1А, СГД-1А, ВСР-1, ВСР-2). Статистика параллельных измерений СО дает возможность осуществления оперативной оценки качества анализа всей серии геологических проб (воспроизводимость результатов параллельных анализов СО является наиболее надежной оценкой точности анализа геологических проб и в зависимости от элемента и его концентрации не превышает обычно 3–12% отн.). В течение анализа серии проб измерение СО проводится с периодичностью 1:5–1:10, что при последующей обработке результатов обеспечивает учет возможного дрейфа чувствительности прибора во всем диапазоне измеряемых масс. Пределы обнаружения (ПО) элементов определяются отношением интенсивностей сигнала изотопа к сигналу фона (в нашем случае – сигнал холостого опыта + сигнал интерферирующего иона) на данной массе. Разработанные методики разложения проб и обработки результатов анализа обеспечивают величину ПО от 1–5 мг/т для тяжелых и средних по массе элементов (уран, торий, РЗЭ и др.) с возрастанием до 20–50 мг/т для легких элементов (бериллий, скандий и др.). Для главных элементов (же-

лезо, кальций, магний, калий, натрий) ПО может составлять вплоть до 10 г/т в зависимости от чистоты используемых реактивов и приемов разложения пробы. Эти величины указаны для пород и минералов; для воды и кислотных вытяжек ПО примерно в 1000 раз лучше (главные элементы на приборе Elan 6100 анализируются только в воде и органических пробах).

Величина ошибки воспроизводимости анализа для разных элементов находится в пределах  $\pm 2$ –  $\pm 10\%$  отн. и надежно характеризует точность разработанной методики. Существенная часть указанной погрешности, по-видимому, не является собственно аппаратурной, а связана с ошибками взвешивания, не совсем правильным учетом матричных эффектов и др. Это отчетливо проявляется при анализе рис. 1, на котором представлены результаты определения концентраций РЗЭ для 43 анализов внутрилабораторного стандарта горной породы. Здесь по оси ординат отложены величины нормированных по хондриту концентраций РЗЭ, измеренных в стандартном образце. На фоне относительно постоянного среднего уровня измеренных концентраций элементов наблюдаются выбросы как в большую, так и в меньшую стороны, достигающие 10% отн. Однако в большинстве случаев для всех РЗЭ эти выбросы скоррелированы, что особенно отчетливо видно для пары европий-гадолиний. Это означает, что элементные отношения в данной выборке воспроизводятся гораздо лучше, чем концентрации отдельных элементов, и главная составляющая ошибок анализа, приведенных в таблице, определяется не аппаратурной погрешностью, а другими факторами (негомогенность образца, ошибки взвешивания и пр.).

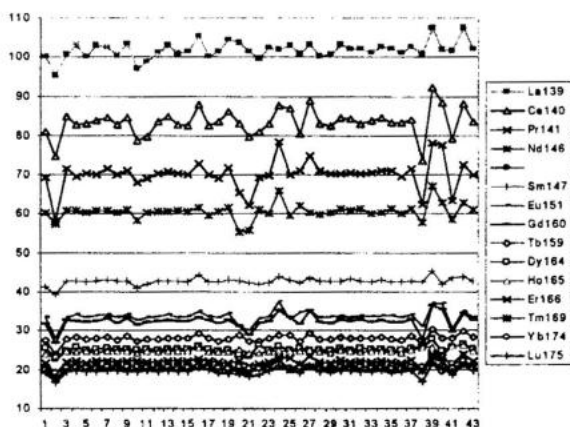


Рис. 1. Результаты измерений внутрилабораторного стандарта за март-ноябрь 2002 г. По оси ординат отложены концентрации РЗЭ (ppm), нормированные на хондрит.

Еще одной иллюстрацией точности и воспроизводимости анализа с использованием разработанных методик могут служить данные, показанные на рис. 2 (а-г), где приведены результаты повторных анализов для 54 (на рисунках – 16) реальных геологических проб. На рисунках показаны концентрации, нормированные по хондриту. В некоторых случаях величина стандартного отклонения превышает 10% отн., но связано это, очевидно, с непредставительностью навесок, поскольку нормированная кривая распределения РЗЭ остается плавной. Точность анализа микроэлементов (в данном случае РЗЭ), таким образом, как и в случае стандартного образца, можно охарактеризовать величиной относительного стандартного отклонения 2–10%.

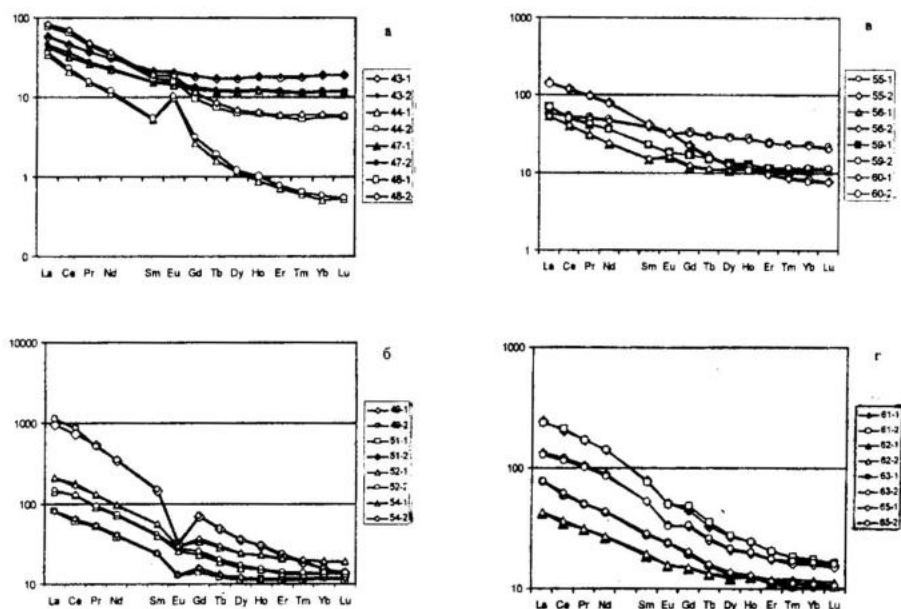


Рис. 2 (а-г). Результаты повторных анализов реальных геологических проб. По оси ординат отложены концентрации РЗЭ (ppm), нормированные на хондрит.

### **Процедуры обеспечения и контроля качества многоэлементного анализа на спектрометре ОПТИМА-3300**

Обеспечение и контроль качества анализа на оптическом спектрометре включают:

- 1) внутреннюю стандартизацию,
- 2) калибровку прибора по стандартным растворам,
- 3) текущий контроль качества измерений по образцам контроля качества,

- 4) анализ пар параллельных измерений проб,
- 5) периодический анализ стандартных образцов.

### ***Внутренняя стандартизация***

Процедура внутренней стандартизации предназначена для устранения влияний различий в матрицах стандартных калибровочных растворов, растворов проб и контрольных растворов на результаты определения содержания элементов. Матрица анализируемого раствора в общем случае приводит к ослаблению спектрального сигнала анализируемого элемента, причем этот эффект проявляется по-разному для разных элементов в зависимости от состава и степени концентрированности матрицы. Для того чтобы скорректировать влияние матрицы, в растворы калибровочного бланка, стандартов, проб, образцов контроля качества добавляют одинаковое количество определенного элемента – внутреннего стандарта. К элементу предъявляются следующие требования:

1. Элемент внутреннего стандарта не должен присутствовать в самих пробах.

2. Регистрируемая линия спектра излучения внутреннего стандарта не должна испытывать спектральных наложений со стороны линий излучения других элементов, содержащихся в плазме и анализируемых растворах.

3. Интенсивность регистрируемой линии спектра внутреннего стандарта должна быть близка интенсивностям линий излучения определяемых элементов.

Последнее требование наиболее трудно выполнимо при многоэлементном анализе большого состава различных по составу проб, поэтому компромиссным решением является такая концентрация внутреннего стандарта, при которой интенсивность линии излучения не отличается от интенсивностей линий излучения наиболее важных определяемых элементов более чем в 10–100 раз.

В качестве внутреннего стандарта использовался индий. Этот элемент не содержится в пробах в определяемых количествах, не испытывает спектральных наложений на линии излучения 203,606 нм, устойчив в азотнокислых растворах. Добавка внутреннего стандарта осуществляется путем внесения во все анализируемые растворы азотнокислого раствора, который легко приготовить из металлического индия. При анализе интенсивность спектральной линии индия в калибровочном бланке принимается за 100%. Интенсивности линий определяемых элементов в бланке реактивов, стандартных растворах, растворах проб и образцов контроля качества корректируются по отношению интенсивностей спектральной линии индия в калибровочном бланке и анализируемом растворе.

На первом этапе освоения спектрометра ОПТИМА-3300, когда главной задачей было проведение качественного анализа на главные породообразующие компоненты и такие относительно распространенные редкие элементы, как Ba, Sr, Zr, внутренний стандарт добавлялся в концентра-

ции 60 мг/л. Такая концентрация близка к концентрациям главных породообразующих компонентов при разбавлении пробы в анализируемом растворе в 500–1000 раз (1–100 мг/л). Однако эта концентрация достаточно высока и определяет большой расход дорогостоящего металла высокой чистоты при проведении массовых анализов (1000 проб в месяц).

Необходимость определения относительно распространенных редких элементов, определяемых при массовом анализе проб для целей МГХК-1000 (определение Y, Sc, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, V и т.д.), обусловила уменьшение концентрации внутреннего стандарта. При разбавлении пробы в анализируемом растворе в 500–1000 раз концентрации этих элементов составляют 0,01–1 мг/л. Однако снижение концентрации внутреннего стандарта до такого уровня привело бы к увеличению погрешности стандартизации главных породообразующих компонентов. Поэтому использовалась компромиссная концентрация 3 мг/л.

### **Калибровка прибора по стандартным растворам**

Для проведения качественных измерений содержаний определяемых элементов необходимо как можно более точно определить линейную зависимость интенсивности спектральной линии определяемого элемента от его концентрации в анализируемом растворе. Поэтому перед анализом проводится калибровка прибора в предполагаемом диапазоне концентраций по калибровочному бланку и серии из двух или более растворов с известными концентрациями элементов (калибровочных стандартов). К калибровочным стандартам предъявляются следующие требования:

1. Концентрация элемента в калибровочном стандарте должна быть определена с меньшей погрешностью, чем требуемая погрешность определения элемента в рядовой пробе.

2. Максимально возможная концентрация определяемого элемента в рядовой пробе не превышает 90% самой высокой концентрации элемента в серии калибровочных стандартов, для которых доказана линейность калибровочной функции. Если это требование не соблюдается, то резко возрастает вероятность появления ошибки экстраполяции калибровки, вызванной отклонением от линейности в области высоких концентраций определяемого элемента (самоподавление ионизации элемента при высоких концентрациях).

3. Минимальная концентрация элемента в серии калибровочных стандартов не должна быть меньше 10 величин методического предела обнаружения элемента. При меньших уровнях концентрации резко возрастает погрешность измерения, что приводит к неопределенности калибровки вблизи уровня предела обнаружения.

4. Для многоэлементного анализа калибровочные стандарты должны содержать все определяемые элементы (в идеальном случае), либо как можно больше их. Это определяет затраты времени и приборных ресурсов на проведение калибровки.

5. Матрица калибровочного стандарта должна быть близка матрице анализируемых проб настолько, чтобы внутренняя стандартизация была эффективной.

6. Растворы калибровочных стандартов должны быть устойчивы в течение длительного времени.

Из всего перечисленного видно, что подбор серии калибровочных стандартов является очень серьезной проблемой.

При выполнении анализа только на главные породообразующие компоненты и относительно распространенные редкие элементы в качестве калибровочных стандартов использовались растворы ГСО горных пород и почв, приготовленные по той же схеме разложения, что и пробы (сплавление с метаборатом лития и растворение плавня в 0,5 N азотной кислоте с добавлением 1% плавиковой кислоты). Для учета матрицы проб использовались три серии калибровочных стандартов:

- Изверженные и метаморфические породы.
- Карбонатные породы.
- Почвы и золы углей.

Основной проблемой таких калибровочных стандартов является их неустойчивость при длительном хранении, вызванная осаждением коллоидного кремнезема (при концентрациях в калибровочных стандартах серии изверженных и метаморфических пород до 1500 мг/л), гидроокиси кальция (при концентрации в серии карбонатных пород до 1000 мг/л), с которыми соосаждаются многие элементы.

Переход к определению широкого спектра редких элементов сделал такой подход неприемлемым. Во-первых, концентрации многих элементов в стандартных образцах при их разбавлении в 500–1000 раз слишком низки, чтобы обеспечить хорошее качество калибровки. Во-вторых, диапазон изменения концентраций редких элементов в стандартных образцах ограничен, и возникают трудности с подбором правильной серии калибровочных стандартов. В-третьих, концентрации многих редких элементов в стандартных образцах либо не аттестованы, либо аттестованы с большой погрешностью или приведены ориентировочные значения. В связи с этим следует отметить, что практика применения в геологической отрасли страны современных высокоточных аналитических приборов и методов требует создания и аттестации соответствующих государственных стандартных образцов.

Для проведения калибровки по редким элементам была сделана попытка работать с серией обогащенных стандартов. В каждый из растворов стандартных образцов калибровочной серии, предназначенной для анализа главных породообразующих компонентов, добавлялся многоэлементный раствор редких элементов определенной концентрации, приготовленный из аттестованных стандартных растворов редких элементов производства компании «PE-Pure» (соответственно 0,1, 0,5, 2 и 5 мг/л). При этом концентрации элементов в растворах добавок подбирались таким образом, чтобы серия обогащенных калибровочных растворов охватывала необходи-

мый диапазон изменения концентраций редких элементов в пробах. Такой подход дал результаты, однако при проведении массовых анализов от него пришлось отказаться по следующим причинам:

- Исходные растворы стандартных образцов относительно неустойчивы, добавление большого количества редких элементов делает их еще менее устойчивыми, поэтому приходится достаточно часто готовить новые обогащенные растворы.

- Процедура приготовления обогащенного стандартного раствора трудоемка.

- Исходная неопределенность концентраций редких элементов в стандартных образцах пород и почв уменьшается при добавлении раствора редких элементов, но не устраняется. Соответственно желаемое качество калибровки не достигается.

Оптимальной оказалась схема калибровки, при которой для главных породообразующих компонентов используется серия растворов стандартных образцов (например, для силикатных пород это стандартные образцы серпентинита SW, габбро SGD-1a, базальта BM и гранита SG-1a), а для редких элементов – серия многоэлементных стандартных растворов с концентрациями 0,1, 0,3, 0,5 и 1,0 мг/л, приготовленных из аттестованных растворов редких элементов производства компании «PE-Pure». Для того чтобы уменьшить влияние матрицы проб при анализе редких элементов, фактор разбавления проб был увеличен от 500 до 1000 раз. Растворы стандартных образцов готовятся в необходимых количествах с периодичностью 1 раз в месяц. Растворы редких элементов имеют высокую устойчивость и срок их применения более продолжителен. Хотя калибровка по двум независимым сериям стандартных растворов и увеличивает время анализа, она обеспечивает необходимую гибкость подбора калибровочных серий при массовом многоэлементном анализе при сокращении трудозатрат на приготовление калибровочных стандартов. Важным преимуществом является также возможность контроля качества калибровки путем кросс-калибровки по таким редким элементам, как Ba, Sr, Zr, в некоторых случаях V, Zr и Nb, то есть использование для калибровки и синтетических стандартных растворов и растворов стандартных образцов с контролем соответствия параметров калибровочных зависимостей.

### ***Измерения образцов контроля качества анализа***

Возможность оперативного контроля качества анализа путем регулярных измерений образцов контроля качества является неоспоримым преимуществом таких высокопроизводительных автоматизированных приборов, как спектрометр ОПТИМА-3300. Образцом контроля качества является раствор с известными концентрациями элементов, независимо приготовленный на основе стандартных растворов или образцов. В автоматическом режиме образцы контроля качества измерялись сразу после калибровки, после анализа каждых 10 проб и по завершению аналитической

серии. Автоматически рассчитывается сходимость измерения образца, представляющая процентное отношение измеренной концентрации элемента к заданной (известной). Характеристики сходимости можно контролировать визуально, с помощью контрольных карт или в автоматическом режиме. В последнем случае, если характеристика сходимости выходит за установленные пределы, прибор проводит перекалибровку и повторяет анализ предшествующей серии из 10 проб. Если после повторного анализа характеристика сходимости выходит за установленные пределы, анализ прекращается с оповещением оператора.

В соответствии с рекомендациями метода EPA 200.7 «Определение концентраций металлов в растворах и природных водах методом оптической эмиссионной спектрометрии в индуктивно связанной плазме» Агентства по охране окружающей среды США пределы сходимости при проведении массового многоэлементного анализа определены в 85–115% от исходной концентрации. В рекомендациях по применению программы управления WINLAB-32 спектрометра ОПТИМА-3300 определены в 90–110% для массового анализа и в 95–105% для прецизионного анализа.

При проведении многоэлементного анализа на спектрометре ОПТИМА-3300 анализировались два образца контроля качества.

Одним из образцов контроля качества был стандартный раствор редких элементов с концентрацией 0,1 мг/л, независимо приготовленный из стандартных растворов. Другим – раствор стандартного образца базальта ВМ, который готовился независимо вместе с серией калибровочных растворов стандартных образцов. Раствор редких элементов использовался для контроля операционных характеристик спектрометра. Надо отметить, что уровень концентрации 0,1 мг/л соответствует примерно 10 инструментальным пределам обнаружения для спектрометра ОПТИМА-3300, то есть погрешность определения концентрации элемента на этом уровне концентраций является самой большой в диапазоне калибровки. Раствор стандартного образца базальта ВМ использовался для контроля сходимости измерений концентраций породообразующих компонентов и для контроля степени «старения» калибровочных растворов. На рис. 3 представлен образец контрольной карты по измерениям концентраций  $Al_2O_3$  и V в образцах контроля качества.

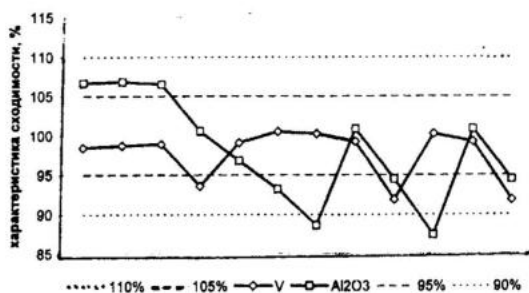


Рис. 3. Сходимость измерений концентраций  $Al_2O_3$  и V в стандартных растворах.

Таблица

**Сравнение принятых значений концентраций  
в стандартных образцах с измеренными в ИМГРЭ**

Компонент	SGD-1a, габбро эссекитовое		SG-1a, альбитизированный гранит		ВМ, базальт	
	ИМГРЭ	Принятое значение	ИМГРЭ	Принятое значение	ИМГРЭ	Принятое значение
SiO <sub>2</sub> , %	47,068	46,39	72,421	73,36	50,634	49,51
TiO <sub>2</sub>	1,698	1,71	0,067	0,072	1,152	1,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,908	14,88	14,012	13,84	16,23	16,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,758	11,66	2,238	2,23	9,68	9,67
MnO	0,174	0,172	0,204	0,20	0,15	0,14
MgO	6,961	7,00	0,048	0,05	7,46	7,47
CaO	10,885	10,97	0,141	0,14	6,44	6,47
Na <sub>2</sub> O	2,892	2,82	5,666	5,46	4,64	4,65
K <sub>2</sub> O	3,052	2,96	4,305	4,14	0,20	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,988	1,01	0,014	0,013	0,11	0,106
Sc, мкг/г	27	27	4,0	5	34,4	34
V	243	240	5,2	5	202,0	190
Cr	62	52	14,2	12	165,2	—
Co	40	40	1,3	1,4	54,8	36
Ni	58	50	93	110	126,7	—
Cu	64	68	31,6	31	37,8	43
Zn	123	120	297	270	132,6	120
Sr	2323	2300	18	20	224,2	220
Y	28	30	74	69	26,6	27
Zr	228	240	681	690	103,9	100
Ba	1299	1300	15	19	271,7	250
La	83	78	35,6	32	8,2	9
Ce	158	150	61,2	62	15	—

На рис. 4 показана сравнительная контрольная карта сходимости концентраций бария при измерениях двух образцов контроля качества. Отметим, что калибровка проведена по серии многоэлементных стандартных растворов, приготовленных из аттестованных растворов редких элементов производства компании «PE-Pure».

### *Анализ пар параллельных измерений проб*

Статистический анализ данных по оценке прецизионности многоэлементного анализа на спектрометре ОПТИМА-3300 включает определение дисперсии повторяемости. Для этих целей в каждой аналитической серии выполнялись пары параллельных определений проб из независимых разложений навесок.

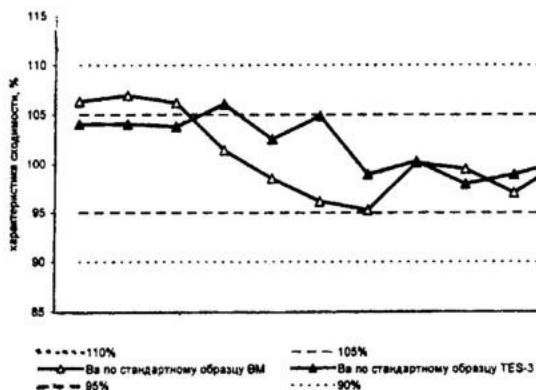


Рис. 4. Сходимость измерений концентраций Va в стандартных образцах.

### Периодический анализ стандартных образцов

Периодически выполняется анализ государственных стандартных образцов пород для контроля внутрилабораторной совместимости результатов. В таблице приведены средние значения концентраций элементов в стандартных образцах, определенные в ИМГРЭ, и принятые значения.

Р.Л. Баринский

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ, ДОННЫХ ОСАДКАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ СИЛИКАТНОГО СОСТАВА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ**

ИМГРЭ, Москва

Описан оригинальный метод количественного рентгеноспектрального анализа 15 элементов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb, Th, U) одновременно в одной пробе (весом в 3 г) почв, донных осадков и горных пород силикатного состава с пределом обнаружения от 0,0002%.

**Назначение и область применения методики.** В современной аналитической практике рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) является одним из наиболее распространенных методов, решающих разнообразные производственные и исследовательские задачи. Благодаря универсальности, экспрессности и экономичности его применение в геологических и геохимических исследованиях стало повседневным и продолжает расширяться. Возможности РФА при решении геохимических задач определяются пределом обнаружения, который для большинства примесных элементов составляет несколько граммов на тонну ( $\sim 10^{-4}\%$ ). Оптимальные области проведения рентгенофлуоресцентного анализа (см. рисунок) лежат в интервале атомных номеров 20–40 и 70–90.

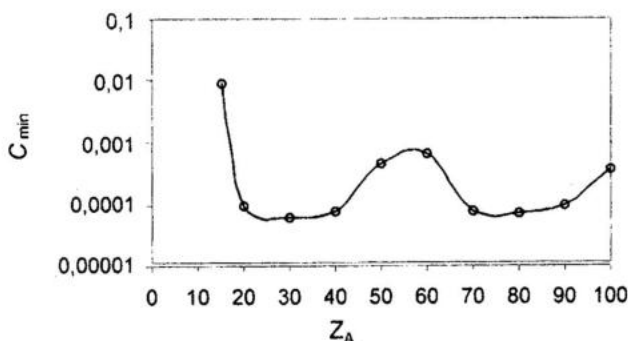


Рис. Зависимость предела обнаружения (в %) от атомного номера анализируемого элемента.

Анализ не приводит к разрушению пробы и требует навески вещества порядка 1–3 г, измельченного до крупности 200 меш ( $\sim 0,08$  мм). Другая пробоподготовка обычно не требуется. Это преимущество в сочетании с малым временем облучения пробы и определяет высокую производительность РФА.

Данная методика предназначена для одновременного определения в одной пробе (почвы, донные осадки и горные породы) концентраций следующих элементов (в скобках интервал содержаний в %): марганец (0,003–5); железо (0,001–20); кобальт (0,0002–0,02); никель (0,0004–0,05); медь (0,0002–0,1); цинк (0,0002–0,1); мышьяк (0,0003–0,1); рубидий (0,0002–0,5); стронций (0,0002–0,5); иттрий (0,0002–0,05); цирконий (0,0002–0,1); ниобий (0,0003–0,05); свинец (0,0005–0,05); торий (0,0005–0,02); уран (0,0003–0,02). Содержание железа и цинка не должно превышать соответственно 20 и 5%. Суммарное содержание остальных тяжелых элементов не должно превышать 2%.

**Сущность методики анализа.** Методика использует способ стандарта-фона [1] и заключается в возбуждении рентгеновской флуоресценции перечисленных элементов первичным излучением рентгеновской трубки с родиевым анодом и одновременном измерении интенсивности флуоресцентных  $K\alpha$ -линий Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb,  $L\beta$ -линии Pb,  $L\alpha$ -линий Th и U, а также интенсивности некогерентно рассеянного на пробе излучения  $K\beta$ -линии Rh. Для большей части почв, донных осадков и горных пород характеристическое излучение определяемых элементов и некогерентное рассеяние в одинаковой степени зависят от матрицы пробы, что позволяет получать результаты, практически свободные от влияния матрицы. Кроме того, по интенсивности некогерентного рассеяния определяют интенсивность фона на месте аналитической линии. Содержание каждого элемента в пробе (C, %) рассчитывают по формуле:

$$C = K \frac{I_{\Sigma} - I_{\Phi}}{I_{НК}}, \quad (1)$$

где:  $I_{\Sigma}$  – суммарная интенсивность аналитической линии и фона,  $I_{\Phi}$  – интенсивность фона:  $I_{\Phi} = aI_{НК} + b$ ; K, a и b – постоянные коэффициенты,  $I_{НК}$  – интенсивность некогерентно рассеянного излучения  $K\beta$ -линии родия пробой.

Определению перечисленных элементов мешают элементы, характеристические линии которых полностью или частично накладываются на аналитические линии определяемых элементов (в этом случае результаты определения завышаются). Влиянием элементов, линии которых накладываются на  $K\beta$ -линию родия, а также элементов, края поглощения которых расположены между  $K\beta$ -линией родия и аналитическими линиями определяемых элементов, можно пренебречь, так как в почвах, донных осадках и горных породах содержание их обычно весьма мало. Влияние мешающих элементов учитывают, вводя в интенсивность аналитических линий определяемых элементов соответствующие поправки.

**Подготовка и выполнение анализа.** Для анализа перечисленных выше 15 элементов используется 16-канальный рентгеновский спектрометр СРМ-25. Напряжение на рентгеновской трубке составляет 40–50 кВ, сила

тока трубки 30–40 мА. Приемную щель и кристалл в канале рассеяния настраивают с помощью палладия на длину волны К $\alpha$ -линии палладия, так как положение этой линии совпадает с максимумом интенсивности некогерентно рассеянной пробой К $\beta$ -линии родия. Для улучшения контрастности спектров первичное излучение рентгеновской трубки фильтруют алюминиевой пластинкой толщиной 0,2 мм.

1. *Подготовка проб и стандартных образцов.* Пробу истирают до 200 меш, насыпают с некоторым избытком в тарелочку, придавливают стеклом и сглаживают поверхность на уровне бортиков. Для наполнения одной тарелочки требуется 2–5 г материала. Влажный материал предварительно высушивают при 105°C. Стандартные образцы подготавливают таким же образом.

2. *Измерение интенсивности линий.* В спектрометре СРМ-25 для автоматической подачи проб имеется диск с 16 гнездами. В первые два гнезда помещают тарелочки с реперными образцами. В остальные 14 гнезд помещают тарелочки с анализируемыми пробами. Продолжительность измерений должна быть такой, чтобы статистическая погрешность не превышала 1/3 допустимого среднеквадратичного отклонения. Для данной методики (при указанном выше режиме работы рентгеновской трубки) это время равно 100 сек. для каждой пробы.

3. *Градуировка прибора и проведение измерений.* Для вычисления содержания определяемого элемента в пробе (С%) необходимо измерить величины  $I_{\text{фэ}}^{\text{пр}}$  и  $I_{\text{нк}}^{\text{пр}}$ . Кроме того, в каждой партии проб измеряются интенсивности  $I_{\text{фэ}}^{\text{р}}$  и  $I_{\text{нк}}^{\text{р}}$  в двух градуировочных реперах (гнезда 1 и 2, причем в гнезде 1 находится фоновый репер). Последние нужны для введения поправок на возможный дрейф аппаратуры, поэтому в качестве таких реперов можно использовать любые стандартные образцы или искусственные пробы, но с достаточно высокой концентрацией элементов (~0,1%) для улучшения статистики счета.

Интенсивность фона в каждом из каналов, т.е. для каждого из элементов в пробе  $I_{\text{фэ}}^{\text{пр}}$ , вычисляется по формуле:

$$I_{\text{фэ}}^{\text{пр}} = I_{\text{фэ}}^{\text{р}} \left( A \frac{I_{\text{нк}}^{\text{пр}}}{I_{\text{нк}}^{\text{р}}} + B \right), \quad (2)$$

где:  $I_{\text{нк}}^{\text{р}}$  и  $I_{\text{фэ}}^{\text{р}}$  – соответствующие интенсивности для фонового репера. Для этого необходимо знать коэффициенты А и В. Их находят в результате измерений  $I_{\text{фэ}}^{\text{со}}$  и  $I_{\text{нк}}^{\text{со}}$  в нескольких стандартных образцах (СО), не содержащих анализируемых элементов (С<0,0001%), но не в химических реактивах (оксидах), так как при этом величина  $I_{\text{фэ}}^{\text{пр}}$  будет завышена. Если таких СО нет, то можно использовать СО с содержанием

анализируемого элемента  $C \sim 0,001\%$ . В этом случае величина  $I_{\phi\phi}^{CO}$  находится по формуле:

$$I_{\phi\phi}^{CO} = I_{\phi}^{CO} - \frac{C}{K} I_{нк}^{CO}$$

Для проведения соответствующих расчетов в работе был использован пакет программ для компьютера IBM, разработанный С.В. Кордюковым (ВИМС). В этой программе коэффициенты А и В в формуле (2) вычисляются путем аппроксимации методом наименьших квадратов набора данных  $I_{\phi\phi}^{CO}$  и  $I_{нк}^{CO}$  и для каждого элемента строится график в координатах

$I_{\phi\phi}^{CO} / I_{\phi\phi}^P = F(I_{нк}^{CO} / I_{нк}^P)$ . Этот график используется в дальнейшем для расчета величины фона в пробе по формуле (2).

Такая же процедура применяется для построения аналитического графика, необходимого для вычисления концентраций по формуле (1). Для каждого элемента измеряются интенсивности  $I_{\phi}^{CO}$  и  $I_{\phi}^P$ , а также

$I_{нк}^{CO}$  и  $I_{нк}^P$  (в данном случае в качестве градуировочного репера используется таблетка, помещенная во второе гнездо диска) и из полученных величин  $I_{\phi}^{CO}$  вычитается фон  $I_{\phi\phi}^{CO}$ , вычисленный по формуле (2). В

этом случае используется набор СО с концентрациями анализируемых элементов не менее 0,05–0,1%. Далее находятся значения удельной интенсивности  $W_{\phi}^{CO} = (I_{\phi}^{CO} - I_{\phi\phi}^{CO}) / C_{\phi}^{CO}$  и  $W_{\phi}^P = I_{\phi}^P / C_{\phi}^P$  и вычисля-

ется отношение  $W_{\phi}^{CO} / W_{\phi}^P$ . Величины  $I_{\phi}^P$  и  $I_{нк}^P$  нужны, как и ранее (формула (2), для исправления возможного дрейфа аппаратуры, а  $C_{\phi}^P$

служит просто в качестве масштабного множителя (точное его значение несущественно). Аналитический график строится в координатах  $W_{\phi}^{CO} / W_{\phi}^P = F(I_{нк}^{CO} / I_{нк}^P)$  и служит для расчета  $C_{\phi}^{np}$  в анализируе-

мых пробах, для которых измерены интенсивности  $I_{\phi}^{np}$ ,  $I_{нк}^{np}$ ,  $I_{\phi}^P$ ,  $I_{нк}^P$ . Расчет концентраций 15 элементов в 14 пробах по описанной программе занимает всего несколько секунд.

Для учета влияния мешающих элементов, линии которых накладываются на линии анализируемых элементов, необходимо иметь набор СО (но не искусственных смесей), содержащих достаточно высокие концентрации (~0,1%) мешающих элементов и низкие (~0,001%) концентрации анализируемых элементов. Соответствующие поправки вводятся (путем подбора) в интенсивности анализируемых элементов таким образом, чтобы вычисленные концентрации элементов в стандартных образцах совпа-

дали с аттестованными. Найденные таким образом поправки в виде коэффициентов, на которые надо умножить интенсивность мешающей линии (за вычетом фона), вносятся затем в таблицу аддитивных поправок, имеющуюся в программе, и используются автоматически при расчете концентраций элементов в пробах. Обычно величина таких поправок не превышает  $p \cdot 10^{-3}$ , за исключением поправок на наложение Rb и Pb на Y ( $\sim 0,2$ ); Sr на Zr ( $\sim 0,2$ ) и Pb на As ( $\sim 0,3$ ).

**Численные значения показателя точности и категория анализа.** Метрологическая обработка результатов показала, что относительные среднеквадратические отклонения случайной составляющей погрешности ( $\sigma_{вт,г}$ ), относительные систематические составляющие погрешности ( $d_r$ ) и запас точности Z соответствуют параметрам анализа, выполняемого методами III категории классификации [2]. Предел обнаружения для разных элементов лежит в интервале 2–30 г/т.

В качестве примера точности метода ниже приведено сравнение результатов рядового анализа трех стандартных образцов с аттестованными данными (в %):

Таблица

## Сравнение результатов рядового анализа с аттестованными данными

Элемент	Аттестованные	Измеренные	Аттестованные	Измеренные	Аттестованные	Измеренные
MnO	0,163	0,171	0,092	0,100	0,022	0,024
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,6	10,0	6,76	6,80	7,60	8,0
Co	0,0044	0,0050	0,0015	0,0013	0,0021	0,0018
Ni	0,0070	0,0073	0,0016	0,0012	0,0037	0,0039
Cu	0,0103	0,0108	0,0060	0,0055	0,0042	0,0044
Zn	0,0077	0,0082	0,0088	0,0091	0,0055	0,0060
As	0,00046	0,0005	0,00137	0,0015	0,00014	0,0002
Rb	0,0020	0,0022	0,0067	0,0062	0,0205	0,0198
Sr	0,0194	0,0188	0,0667	0,0657	0,0090	0,0095
Y	0,0024	0,0027	0,0020	0,0024	0,0026	0,0024
Zr	0,0094	0,0090	0,0227	0,0232	0,0096	0,0099
Nb	0,0008	0,0006	0,0015	0,0013	0,0014	0,0010
Pb	0,0009	0,0012	0,0035	0,0032	0,00087	0,0010
Th	0,00022	0,0002	0,00065	0,0005	0,0054	0,0048
U	0,00005	0,0001	0,0002	0,0002	0,0019	0,0017

## Литература

1. А.В.Бахтияров. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. – М.: Недра, 1985.
2. ОСТ 41-08-205-99 УКАР. Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов.

*И.М.Куликова, Р.Л.Баринский*

## **МИКРОЗОНДОВЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ**

*ИМГРЭ, Москва*

Описан рентгеноспектральный микрозондовый анализ содержания бора и фтора, а также разновалентных ионов железа и марганца в различных минералах.

### **Введение**

Рентгеновский микроанализ уже многие годы применяется для полного химического анализа минералов на всю гамму элементов, начиная с натрия. Его преимущества хорошо известны: локальность метода порядка нескольких микрон, а предел обнаружения для каждого элемента 0,00п–0,1%. При этом абсолютная чувствительность  $10^{-13}$ – $10^{-16}$  г [2, 11]. Между тем современные микроанализаторы дают возможность проводить анализ минералов в автоматическом режиме, начиная с бора. Расчет концентраций по измеренным интенсивностям рентгеновских линий осуществляется на компьютере с помощью стандартных программ (например SETZAF, PAP). При этом никак не учитываются особенности, возникающие при анализе элементов от бора до фтора [22]. Замечено также, что положение пиков и ширина спектральных линий переходных элементов группы железа зависят от их валентности, что дает возможность определять концентрации разновалентных ионов.

### **Определение содержания бора и фтора**

Для определения содержания этих элементов используются  $K\alpha$ -линии рентгеновского спектра, возникающие при переходе электронов с валентных оболочек атомов. Поэтому форма и положение  $K\alpha$ -линий сильно зависят от типа химической связи бора и фтора. Это иллюстрируется данными на рис. 1, 2, полученными при измерении интенсивности  $K\alpha$ -линий на приборе «Camebax-microbeam» с помощью кристалл-анализаторов ТАР и ОДРВ [3, 4, 7]. На рис. 1 в  $B_{\text{гекс}}$  появляется дополнительный пик  $D$ , обусловленный химической связью В-N, а на остальных кривых – пик за счет связи В-О в оксиде бора [13, 14]. Аналогичная картина наблюдается для фтора (рис. 2), где пик слева от основной линии (как и в спектре бора – спутники кратной ионизации [19]) меняет свою интенсивность в зависимости от степени ионности связи с катионами в ряду Li-Sr. Подобную картину наблюдали и в работе [1], где  $K\alpha$ -спектры фтора были получены с помощью кристалл-анализатора КАР.

Из этого рассмотрения ясно, что стандартный прием анализа, где измеряется интенсивность в максимуме линии, для таких элементов неприменим, а надо измерять интегральную интенсивность (площадь под всей кривой).

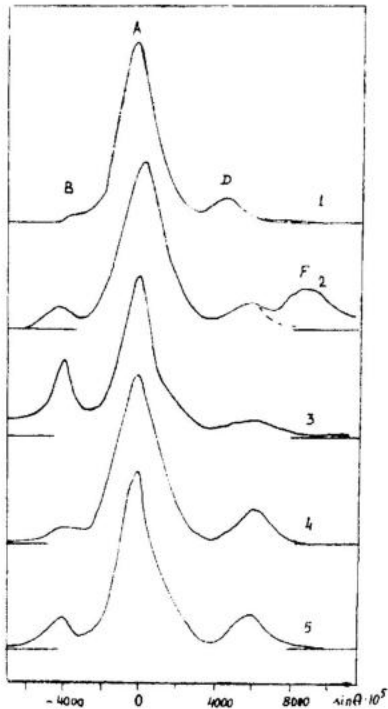


Рис. 1.  $K\alpha$ -спектры бора в  $BN_{гекс}$  (1), сульфоборите (2), турмалине (3), индерборите (4), гамбергите (5).

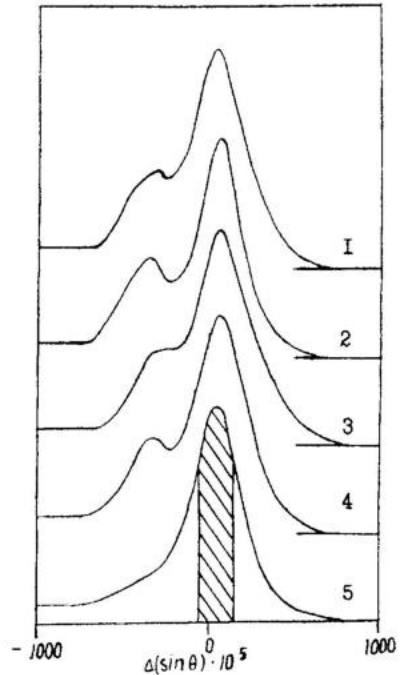


Рис. 2.  $K\alpha$ -спектры фтора. Кривые 1–5 соответствуют  $LiF$ ,  $NaF$ ,  $MgF_2$ ,  $SrF_2$ .

Заштрихованная область соответствует ширине щели спектрометра.

Одним из способов борьбы с влиянием химической связи на форму спектров является использование кристалл-анализаторов с плохой разрешающей способностью, например MYR. В этом случае форма  $K\alpha$ -спектра, например фтора, в различных минералах практически не меняется [1] и анализ можно проводить по пиковым интенсивностям. Однако при этом возникают большие проблемы, связанные с наложением линий других элементов в первом порядке отражения (например  $L\alpha$ -линии Fe). Поэтому наиболее перспективен метод анализа по интегральной интенсивности.

**Фтор.** Работу [4, 7] проводили на приборе «Camebax-microbeam» с кристалл-анализатором TAP при анализе на фтор и ODPB при анализе на бор. Для уменьшения поправки на поглощение при определении фтора напряжение снизили до 10 кВ. Дальнейшее уменьшение напряжения при анализе минералогических объектов не всегда возможно. В связи с сильной летучестью фтора под действием электронного пучка возникает необходимость в уменьшении тока пучка. При этом нагрев образца скорее всего играет слабую роль: так, например, кривая потери массы образца  $CaF_2$

не обнаруживает заметного изменения (с точностью  $\leq 0,5\%$ ) до  $1000^\circ\text{C}$ . Тем не менее интенсивность линии в  $\text{CaF}_2$  с течением времени сильно падает даже при токе 10 нА. Поэтому летучесть фтора, вероятно, обусловлена компенсацией положительного заряда катиона электронами пучка, что приводит к разрыву химических связей катион-фтор и удалению фтора.

Для уменьшения летучести фтора использовали режим растра. При выборе размера растра приходится учитывать два конкурирующих фактора: летучесть фтора и степень неоднородности образца. В работе [4] использованы следующие экспериментальные условия:  $V=10$  кВ,  $i=5-10$  нА, режим растра с излучающей поверхностью  $8 \times 8$  мкм<sup>2</sup>, экспозиция 10 с. Спектры снимали в режиме дискриминации высших порядков отражения от кристалла. Аппаратурное искажение для данного спектрометра равно 1,8 эВ или в углах  $\Delta(\sin\theta)=190 \cdot 10^{-5}$ . Эта величина (эквивалентная «ширине щели» спектрометра) достаточно мала по сравнению с шириной всего спектра, поэтому и заметно влияние химической связи на форму спектра.

Расчет концентраций фтора по относительной пиковой интенсивности ( $K_{\text{эк}}$ ) линий в образце и эталоне (в качестве эталонов используются образцы известного состава) в программе SETZAF дает большую ошибку. Это видно из табл. 1, где представлены отношения площади ( $S$ )  $K\alpha_{1,2}$ -линий фтора вместе с сателлитами к высоте максимума  $K\alpha_{1,2}$ -линий ( $I$ ).

Таблица 1

Отношение  $S/I$  для некоторых минералов (усл. ед.)

Образец	$S/I$
NaF	1,59
MgF <sub>2</sub>	1,77
CaF <sub>2</sub>	1,72
SrF <sub>2</sub>	1,55
BaF <sub>2</sub>	1,63
Соболевит	1,85
Куспидин	1,61
F-апатит	1,57
Sr-бритолит	1,76
Пироклор	1,96
Бастнезит	1,64
Сейдозерит	1,50

Из-за относительно высокой разрешающей способности кристалла ТАР отсутствуют наложения на  $K\alpha_{1,2}$ -спектр фтора линий других элементов в том же порядке отражения. В реальных случаях может возникнуть проблема наложения  $M\alpha, \beta$ -линий гольмия во втором порядке и  $K\alpha_{1,2}$ -линий фосфора и  $L\alpha_{1,2}$ -линий циркония в третьем порядке отражения, которая решается применением дискриминации.

Для правильной оценки величины  $K=S_{\text{об}}/S_{\text{эт}}$  необходимо экспериментально измеренную величину  $K_{\text{эк}}$  исправить (согласно табл. 1) по формуле:

$$K = K_{\text{эк}} \frac{(S/I)_{\text{об}}}{(S/I)_{\text{эт}}} = K_{\text{эк}} \gamma \quad (1)$$

В табл. 2 приведены  $K_{\text{эк}}\gamma$  для фтора в  $\text{CaF}_2$ , а также  $K_{\text{теор}}^{(1)}$ , рассчитанные в программе SETZAF, когда в качестве эталонов используются образцы известного состава. Из сравнения величин  $K_{\text{эк}}$  и  $K_{\text{эк}}\gamma$  с  $K_{\text{теор}}^{(1)}$  видно, что при анализе по интегральным интенсивностям величины  $K_{\text{эк}}\gamma$  в основном приближаются к рассчитанным значениям  $K_{\text{теор}}^{(1)}$ .

Таблица 2

Величины  $K_{\text{эк}\gamma}$  и  $K_{\text{теор}}$  для  $\text{CaF}_2$ 

	Эталон			
	NaF	MgF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>
$K_{\text{эк}\gamma}$	0,5600	0,4326	1,2601	1,0730
$K_{\text{теор}}^{(1)}$	0,5120	0,3906	1,5259	1,2921
$K_{\text{теор}}^{(2)}$	0,5639	0,4342	1,2541	1,0730

Как следует из табл. 2, отличие  $K_{\text{эк}\gamma}$  от  $K_{\text{теор}}^{(1)}$  все еще значительно. Вместе с тем хорошо известно, что определение точных коэффициентов поглощения в этой области спектра затруднительно. Поэтому указанное различие скорее всего обусловлено ошибками в коэффициентах, используемых в программе SETZAF. Анализ показал, что наиболее точными являются коэффициенты поглощения, приведенные в работе [20]. В табл. 2 представлены  $K_{\text{теор}}^{(2)}$ , найденные с коэффициентами из [20]. Использование этих коэффициентов приближает  $K_{\text{эк}\gamma}$  к  $K_{\text{теор}}^{(2)}$ .

В табл. 3 показаны результаты анализа  $\text{CaF}_2$  с различными эталонами для фтора. Правильный анализ на фтор получается с использованием значений коэффициентов поглощения, взятых из работы [20], только по интегральным интенсивностям  $K_{\text{эк}\gamma}$ .

Таблица 3

Результаты анализа  $\text{CaF}_2$  с различными эталонами

Расчет по	NaF		MgF <sub>2</sub>		SrF <sub>2</sub>		BaF <sub>2</sub>	
	Расчетная формула	$\Sigma^*$	Расчетная формула	$\Sigma^*$	Расчетная формула	$\Sigma^*$	Расчетная формула	$\Sigma^*$
$K_{\text{эк}}$	CaF <sub>2,02</sub>	1,00	CaF <sub>2,18</sub>	1,04	CaF <sub>1,64</sub>	0,91	CaF <sub>1,70</sub>	0,93
$K_{\text{эк}\gamma}$	CaF <sub>2,12</sub>	1,03	CaF <sub>2,14</sub>	1,03	CaF <sub>1,76</sub>	0,94	CaF <sub>1,77</sub>	0,94
$K_{\text{эк}}^{**}$	CaF <sub>1,89</sub>	0,97	CaF <sub>2,04</sub>	1,01	CaF <sub>1,87</sub>	0,97	CaF <sub>1,93</sub>	0,98
$K_{\text{эк}}^{**\gamma}$	CaF <sub>1,99</sub>	1,00	CaF <sub>2,00</sub>	1,00	CaF <sub>2,01</sub>	1,00	CaF <sub>2,00</sub>	1,00

\* Сумма полного анализа. \*\* Коэффициент поглощения взят из работы [20].

Предел обнаружения для фтора в минералах 0,03–0,15%. Правильность анализа проверялась по образцам известного состава. Содержание фтора сравнивалось с теоретическим значением, при этом относительное среднеквадратическое отклонение составило 0,5–3,0%.

**Бор.** Анализ бора проводился также по  $K\alpha_{1,2}$ -линии. В этом анализе особенно важно применение амплитудной дискриминации из-за сильного наложения на линию бора  $K\alpha$ -линии кислорода и  $L\alpha$ -линий Mn, Fe в третьем порядке отражения. Известно, что при уменьшении ускоряющего напряжения зонда уменьшается глубина генерации рентгеновского излучения и тем самым уменьшаются поправки на поглощение и возрастает интенсивность. Поэтому при определении бора рекомендуется ускоряю-

щее напряжение не выше 10 кВ и ток зонда 80–150 нА. Анализ малых концентраций предпочтительнее выполнять при 5 кВ, чтобы ошибки измерения интенсивности не превышали ошибок при расчете поправок на матричный эффект.

Очень часто минералы бора содержат воду (до 30%), испарение которой под действием электронного пучка существенно меняет матричные эффекты. Поэтому анализ минералов рекомендуется проводить в режиме растра с излучающей поверхностью от 10×10 до 50×50 мкм<sup>2</sup>.

Как уже указывалось, на положение и форму  $K\alpha$ -линии бора существенное влияние оказывает химическая связь. Поэтому так же, как и при определении концентраций фтора, необходимо в величину  $K_{эк}$  вводить поправки по формуле (1). В табл. 4 приведены величины  $S/I$  для различных минералов с учетом химических сдвигов, так как последние сравнимы с эффективной шириной щели спектрометра.

Таблица 4

Величины  $S/I$  для различных минералов (усл. ед.)

Минерал	$S/I$
$BN_{гекс.}$	1,36
Индерборит	1,51
Калеманит	1,49
Турмалин	1,66
Гамбергит	1,36
Говлит	1,44
Борацит	1,43
Иниоит	1,49
Стилвеллит	1,43
Витчит	1,59
Сирлезит	1,36

Из-за близости по энергии краев поглощения некоторых элементов матрицы и  $K\alpha$ -линии бора коэффициенты поглощения  $K\alpha$ -линии бора обычно очень велики (от 3350 до 84000 см<sup>2</sup>/г) и определяются с большими ошибками. Из их анализа следует, что наиболее точными являются коэффициенты, полученные в работе [20].

Проведенные исследования [7] показали, что для расчета концентраций бора лучше использовать программу РАР. При этом наибольшим по величине является поправочный фактор на поглощение, который определяется функцией распределения ионизации по глубине и коэффициентами поглощения.

Отклонение теоретических  $K_{теор.}$  величин, рассчитанных в программе РАР, от экспериментальных значительно меньше при 10 кВ, чем при 5 кВ, что обусловлено большей точностью расчета этого фактора при 10 кВ [7]. При анализе образцов минералов различие  $K_{эк}$  и  $K_{теор.}$  может быть больше, но при 10 кВ не превышает 3% отн., за исключением минерала борацит.

Таким образом, при выборе ускоряющего напряжения в микронном анализе образцов минералов на бор необходимо учитывать два конкурирующих фактора: с ростом ускоряющего напряжения уменьшается интенсивность линии и возрастают поправочные факторы, но одновременно возрастает точность их расчета.

Предел обнаружения бора в различных минералах 0,4–0,8% при 5 кВ и 0,4–1,2% при 10 кВ. Результаты пересчета на химическую формулу 16 образцов минералов – борацит, гидроборацит, Са-витчит, сирлезит – показали, что относительное среднеквадратическое отклонение коэффициен-

тов в формулах от теоретических не превышало 6%. При сопоставлении результатов микронзондового и химического анализов содержания бора в различных минералах – колеманит, иньбит, индерборит, говлит, гамбергит, стилвеллит, витчит – относительное среднеквадратическое отклонение оказалось равным 1,7% [7].

Помимо чисто аналитического применения, микронзондовые исследования позволяют провести и фазовый анализ образцов, содержащих бор. Так, при исследовании спектра бора образца BN неизвестной структуры оказалось, что химический сдвиг  $K\alpha$ -линии бора относительно  $BN_{\text{гекс}}$  составляет  $\Delta\sin\theta=400 \cdot 10^{-5}$ , а во включении (размером до 10 мкм)  $40 \cdot 10^{-5}$  относительно элементарного бора. Судя по величине химического сдвига, образец BN близок по структуре к  $BN_{\text{в}}$  со структурой вюрцита, а включения в нем близки по составу к элементарному бору.

### **Определение содержания разновалентных ионов железа и марганца**

Влияние химической связи на рентгеновские эмиссионные спектры достаточно хорошо изучено в работах [9, 15, 23, 24]. Зависимость интенсивности  $L\alpha, \beta$ -линий переходных элементов Ti, V, Mn, Fe от их валентного состояния была исследована в работах [17, 18, 16, 21].

Задачу о форме вхождения (степени окисления) атомов переходных элементов в минералы с помощью микронзондового метода обычно решают, используя эффект самопоглощения  $L\alpha_1$ - и  $L\beta_1$ -линий [8, 12]. Однако влияние на отношение интенсивностей  $L\alpha_1$ - и  $L\beta_1$ -линий полного состава образцов значительно сужает круг анализируемых минералов. Так, в работе [8] показано, что градуировочные графики для железа в кальциевых и натриевых силикатах отличаются друг от друга. Тот же эффект был обнаружен для щелочных и кальциевых амфиболов [16], а также для клино- и ортопироксенов [12]. Таким образом, решение поставленной задачи возможно только при наличии необходимых стандартных образцов того же состава, что и анализируемый. Рассматриваемый ниже метод определения содержания  $C_2$  и  $C_3$  ионов  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$  в различных минералах более универсален и может применяться при анализе концентраций ионов железа и марганца в любых образцах [5]. Метод учитывает аддитивность вкладов в коэффициент поглощения от атомов разного сорта и заключается в определении содержания ионов разной валентности по коэффициентам поглощения  $L\alpha_1$ -линии металла его  $L_{III}$ -краем.

**Железо.** Суммарную концентрацию ионов железа  $C$  в образце запишем в виде:

$$C = C_2 + C_3, \quad (2)$$

где:  $C_2, C_3$  – концентрация двух- и трехвалентного железа.

Массовый коэффициент поглощения  $L\alpha$ -линии железа  $\mu$  в образце можно представить в виде:

$$\mu = \mu_L + \mu_0, \quad (3)$$

где:  $\mu_L$  – массовый коэффициент поглощения  $L\alpha$ -линии железа  $L_{III}$ -краем железа,  $\mu_0$  – массовый коэффициент поглощения  $L\alpha$ -линии элементами матрицы и железом (за исключением  $L_{III}$ -края). Массовый коэффициент поглощения  $L_{III}$ -краем железа можно записать как

$$\mu_L = \mu_2 C_2 + \mu_3 C_3, \quad (4)$$

где:  $\mu_2$ ,  $\mu_3$  – массовые коэффициенты поглощения  $L_{III}$ -краем для двух- и трехвалентных ионов железа. Система из двух уравнений (2) и (4) позволяет рассчитать концентрации ионов железа  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в образце, если предварительно из микрозондового анализа по  $K\alpha$ -линии железа определить суммарное содержание ионов железа, а массовые коэффициенты поглощения  $\mu_2$  и  $\mu_3$  определить из измерения интенсивности  $L\alpha$ -линии железа в образцах с известным содержанием  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

Измерения проводились на приборе «Camebax-microbeam». Суммарное содержание железа определялось по  $K\alpha$ -линии в рамках полного анализа по стандартным программам. Для определения коэффициента поглощения  $\mu$  железа измерения проводились в эталонном и анализируемом образцах в стороне от  $L\alpha$ -линии (фон) и при угле Брэгга  $\theta$ , соответствующем максимуму  $L\alpha$ -линии в  $Fe_2O_3$ , при двух ускоряющих напряжениях зонда 5 и 10 кВ (без изменения настройки на угол  $\theta$ ). Ток зонда 80–100 нА. Для определения коэффициента  $\mu_0$  аналогичным образом измерялись интенсивность фона ( $I_\Phi$ ) и интенсивность  $L\alpha$ -линии ( $I_L$ ) при угле Брэгга  $\theta_0$ , соответствующем длинноволновому склону  $L\alpha$ -линии в области, где отсутствует  $L_{III}$ -край поглощения железа.

Метод основан на сравнении интенсивностей  $I = (I_L - I_\Phi)$ , измеренных при угле  $\theta$  и двух ускоряющих напряжениях  $E_i$  и  $E_j$  в исследуемом образце ( $x$ ) и эталонном образце ( $э$ ) с известным коэффициентом поглощения  $L\alpha$ -линии  $\mu^э$ . Если для этих напряжений обозначить:  $n_i = I_i^x / I_i^э$ ,  $n_j = I_j^x / I_j^э$ , тогда отношение  $n_j / n_i$  является в основном функцией коэффициента поглощения  $L\alpha$ -линии в образце:

$$A_{ij}^x = n_j / n_i = f_{ij}(\mu^x). \quad (5)$$

Зависимость (5) можно рассчитать по стандартным программам типа PAP (рис. 3). Величина  $A_{ij}$  не зависит в явном виде от концентрации атомов Fe (зависимость есть только через коэффициенты поглощения) и от формы спектра (т.е. от заселенности орбиталей, химических сдвигов и т.д.). Оказалось, что для железа при  $E_j \leq 10$  кВ величина  $A_{ij}$  как функция  $\mu^x$  слабо зависит от состава образцов, но при более высоких напряжениях (увеличивается толщина поглощающего слоя) химический состав образцов вносит заметные отличия.

Измерив интенсивность  $L\alpha$ -линии железа при определенном угле  $\theta$  и двух ускоряющих напряжениях 5 и 10 кВ в анализируемом и эталонном образцах, можно из зависимости (5) определить коэффициент поглощения

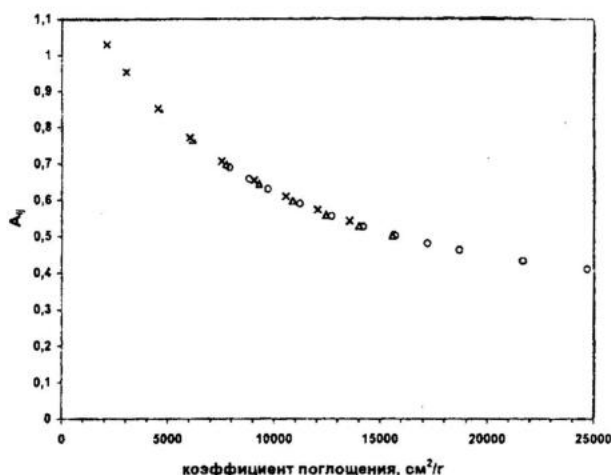


Рис. 3. Зависимость параметра  $A_{ij}$  от коэффициента поглощения в ильмените (o), Мп-гранате ( $\Delta$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (x).

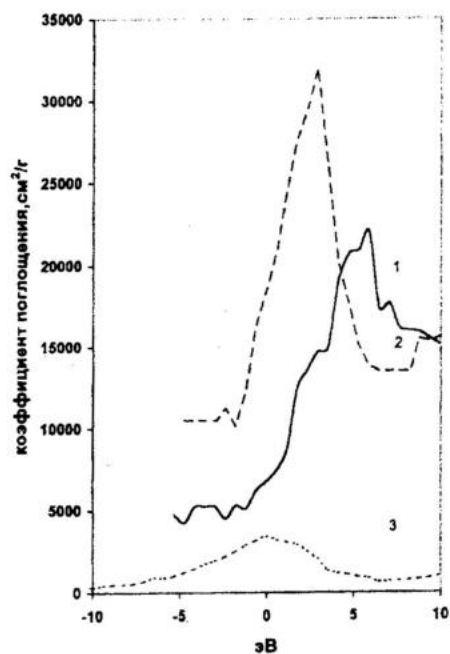


Рис. 4.  $L_{III}$ -края поглощения железа в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1), ильмените (2) и  $L\alpha$ -спектр железа в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3).

$\mu^x$  для данной длины волны. На рис. 4 приведены  $L_{III}$ -края поглощения Fe в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и ильмените (в котором железо двухвалентно), полученные по данной методике при разных углах Брэгга (разных энергиях), в области  $L\alpha$ -линии. Из рис. 4 видно: а) коэффициенты  $\mu_2$  и  $\mu_3$  в области максимума  $L\alpha$ -линии сильно отличаются; б) длинноволновый склон  $L\alpha$ -линии, который не поглощается  $L_{III}$ -краем Fe и имеет еще достаточную интенсивность для обеспечения необходимой точности измерений, может быть использован для определения  $\mu^x_0$ . При этом предполагается (это подтверждают измерения), что  $\mu^x_0$  практически не меняется в узкой области. В табл. 5 приведены данные для сравнения значений  $\mu_0$ , полученных в работе [5] и рассчитанных по данным работы [20] в различных образцах.

Таблица 5

**Коэффициенты поглощения  $\mu_0$   
(см<sup>2</sup>/г)**

Образец	[20]	[5]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4904	5250
Ильменит	10203	10650
Хромит	11358	12100
Мп-гранат	7396	7670

Таким образом, измерив интенсивность  $L\alpha$ -линии в образце и эталоне при двух углах Брэгга  $\theta$  и  $\theta_0$  и двух ускоряющих напряжениях, можно из зависимости (5) определить коэффициенты  $\mu^x$ ,  $\mu^x_0$  и, следовательно, из уравнения (3) найти величину  $\mu^x_L$ .

Для расчета из (2) и (4) концентраций ионов Fe необходимо знать величины  $\mu_2$  и  $\mu_3$ , которые были определены по образцам известного состава: для трехвалентного железа – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> и для двухвалентного – FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ильменит, Мп-гранат. Полученные коэффициенты поглощения приведены в табл. 6.

Таблица 6

**Коэффициенты поглощения  $\mu_2$  и  $\mu_3$   
(см<sup>2</sup>/г)**

Образец	Валентность	$\mu$	$\mu_{ср}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	465	474
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>		483	
FeTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	10058	10392
Ильменит		11047	
Мп-гранат		10070	

Таблица 7

**Содержание разновалентного  
железа в различных минералах (%)**

Минерал	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Эгирин	2,88	23,83
	3,15	24,41
Ортит	11,36	7,46
	5,86	8,18
Титаномагнетит	7,72	8,09
	41,09	39,69
	33,17	51,97
Хромит	17,30	1,13
Чевкинит	9,43	2,23
Сг-перьерит	4,28	1,10
Шорломит	0,60	23,01
Альмандин	33,13	Не обн.

Отличие этих величин не превышает 7% отн. Необходимость измерения  $\mu^x_0$  в процессе анализа обусловлена сильным разбросом литературных данных по коэффициентам поглощения  $L\alpha$ -линии Fe различными элементами матрицы и сильным влиянием толщины проводящих покрытий образцов на абсолютную величину коэффициента поглощения.

В табл. 7 приведены содержания FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в минералах, для которых были выполнены также полные анализы.

Предел обнаружения для разновалентного железа оценивался для образцов ортита, ильменита, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, шорломита, перьерита и оказался равным 0,8÷2,5%.

Проверка правильности определения содержания разновалентных ионов железа микрозондовым методом затруднена из-за отсутствия образцов известного состава, однородных на уровне локальности зонда. При микрозондовом анализе эту проблему решают с помощью нескольких критериев: 1) близость суммы содержания всех определяемых компонентов к 100%; 2) пересчета результатов микрозондового анализа на химическую формулу; 3) сопоставления результатов микрозондового анализа с данными других методов.

Проверка по первому критерию показала, что суммарное содержание окислов (в среднем на 13 элементов), включая FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в 13 различных исследованных минералах равнялось 100±0,9%.

Ниже приведены результаты пересчета на формулу, полученные при микрозондовом анализе некоторых минералов, а также их теоретические формулы из работы [10].

Таблица 8

## Результаты микрозондового анализа некоторых минералов

Минерал	Теоретическая формула	Данные анализа
Эгирин	(Na,Ca)(Fe <sup>3+</sup> ,Mg,Fe <sup>2+</sup> )(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	(Na <sub>0,97</sub> Ca <sub>0,05</sub> )(Fe <sup>3+</sup> <sub>0,68</sub> Mg <sub>0,06</sub> Ti <sub>0,09</sub> Al <sub>0,05</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0,09</sub> )Si <sub>2,03</sub> O <sub>6</sub>
Шорломит	Ca <sub>3</sub> (Fe <sup>3+</sup> ,Ti,Al) <sub>2</sub> [Si,Ti] <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	(Ca <sub>2,82</sub> Mg <sub>0,09</sub> Mn <sub>0,12</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0,04</sub> )(Fe <sup>3+</sup> <sub>1,47</sub> Ti <sub>0,32</sub> Al <sub>0,13</sub> ) [Si <sub>2,72</sub> Ti <sub>0,28</sub> ]O <sub>12</sub>
Альмандин	Fe <sup>2+</sup> <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	(Fe <sup>2+</sup> <sub>2,20</sub> Ca <sub>0,16</sub> Mg <sub>0,47</sub> Mn <sub>0,11</sub> )Al <sub>1,99</sub> Si <sub>3,06</sub> O <sub>12</sub>
Хромит	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg <sub>0,56</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0,48</sub> Cr <sub>1,63</sub> Al <sub>0,30</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0,03</sub> O <sub>4</sub>

Во всех случаях сумма положительных валентных усилий катионов, приходящаяся на один атом кислорода, равна 2 с ошибкой не более 1%.

**Марганец.** До недавнего времени микрозондовый метод определения содержания ионов Mn разной валентности не был разработан из-за сильного влияния состава проб на результаты анализа, а также возникновения на поверхности образца пленки, содержащей закись марганца. Предложенный в работе [6] метод аналогичен описанному выше для железа с той только разницей, что валентность марганца может быть равна также четырем. В этом случае в формулах (2) и (4) вместо  $\mu_3$  и  $C_3$  должны стоять величины  $\mu_4$  и  $C_4$ . Как и в случае железа, величина  $A_{ij}$  как функция  $\mu^x$  достаточно слабо зависит от химического состава образцов при  $10,5 \leq Z_{эфф.} \leq 15$  ( $Z_{эфф.}$  — эффективный атомный номер образца, равный  $\sum C_i Z_i$ , где  $C_i$  — атомная концентрация, а  $Z_i$  — атомный номер  $i$ -го атома). Для образцов с большими эффективными атомными номерами (например, танталитов, гюбнерита ( $Z_{эфф.} = 21,8$ ) и т.д.) эта зависимость существенна.

Специальные исследования показали, что наименьшая ошибка в величине  $\mu_0$  для образцов MnO<sub>2</sub>, ильменита, марокита, MnOОН и родонита достигается при работе с напряжениями 5 и 15 кВ. Отличительной особенностью образцов, содержащих ионы марганца низкой валентности, является быстрое окисление их с поверхности на воздухе и переход ионов марганца в более высокую степень окисления. Чтобы избежать этого, необходимо перед напылением образцы подполировать и быстро покрыть слоем углерода в напылительной установке.

Для измерения интенсивности Mn L $\alpha$  использовался микрозонд «Сателлах-мисробеат». Измерения проводились при режимах 5 кВ и 15 кВ и токе электронного пучка 100–150 нА. Коэффициенты поглощения  $\mu^x$  определялись при настройке спектрометра на угол  $\theta$ , соответствующий коротковолновому сдвигу  $\Delta \sin \theta = -0,0024$  относительно максимума линии в

металле (в этой области спектра коэффициенты поглощения для ионов марганца разной валентности сильно различаются). Коэффициенты поглощения  $\mu^x_0$  определялись при угле  $\theta_0$  с длинноволновой стороны от максимума линии на расстоянии  $\Delta \sin \theta_0 = 0,0020$ . Использовался режим амплитудной дискриминации. Наибольшие проблемы возникли при наличии в образцах атомов железа из-за наложения хвостов Fe L1 и L $\eta$  линий. Поэтому в интенсивность линии марганца и фона вносились поправки на наложение линий железа. В качестве эталонного образца с известным коэффициентом поглощения использовался металл Mn с  $\mu^0_0 = 2320 \text{ см}^2/\text{г}$  [20].

Таблица 9

Значения  $\mu^x_0$  (см<sup>2</sup>/г)

Образец	[20]	[6]
Родонит	7739	7620
Криптомелан	6755	6793
Голландит	7013	6698
Марокит	8117	8378
MnO <sub>2</sub>	6902	6765

В табл. 9 приведены величины  $\mu^x_0$  для нескольких образцов, полученные по данной методике при одновременном напылении образца и эталона, а также рассчитанные по результатам работы [20]. Различие в этих величинах в среднем составляет 3 % отн.

Коэффициенты поглощения для атомов марганца известной валентности были измерены с помощью образцов родонита, Mn-граната, MnCO<sub>3</sub>, марокита, MnO<sub>2</sub>. Полученные результаты приведены в табл. 10.

Предел обнаружения для ионов марганца одной валентности 0,8–1,5%.

В табл. 11 приведены результаты применения данной методики при определении валентного состояния ионов марганца в минералах: ильмените, пирооксмангите, манганите, криптомелане. Содержание кислорода рассчитывалось по стехиометрии, кроме образца криптомелана, где кислород анализировался.

Таблица 10

Величины  $\mu_2$ ,  $\mu_3$  и  $\mu_4$  (см<sup>2</sup>/г)

Образец	$\mu_2$	$\mu_3$	$\mu_4$
MnCO <sub>3</sub>	30080		
Родонит № 1	34008		
Родонит № 2	28830		
Mn-гранат	30230		
Марокит		8520	
MnO <sub>2</sub>			4390
Среднее значение	30788		

В ильмените и пирооксмангите величина  $\mu_L$  равна соответственно 2980 и 12350 см<sup>2</sup>/г, что соответствует содержанию в этих образцах 12,51 и 51,82% MnO. Это с хорошей точностью совпадает с данными, полученными по К $\alpha$ -линии марганца. Наличие

ионов Mn<sup>4+</sup> в манганите, вероятно, связано с дегидратацией поверхности образца в вакууме под действием электронного пучка, так как образец анализировался через несколько часов после полировки и напыления (следует отметить, что за сутки нахождения образца в вакууме содержа-

ние  $MnO_2$  увеличилось до 31,81%, а через 8 дней до 47,25%). После пересчета результатов анализа на формулу  $0,89 MnOOH \cdot 0,11 MnO_2$  сумма концентраций всех элементов составила 99,87%.

Таблица 11

## Результаты микрозондового анализа некоторых минералов (%)

Оксиды	Ильменит	Пироксмангит	Манганит	Криптомелан
MnO	12,50*	51,45*	—	(0,2)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	79,63	—
MnO <sub>2</sub>	—	—	10,86	96,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,04	0,10
FeO	35,26	0,10	—	—
TiO <sub>2</sub>	51,71	—	—	—
MgO	0,15	0,41	—	—
Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,34	—	—	—
CaO	—	0,69	—	0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,25	0,09	0,45
SiO <sub>2</sub>	—	46,74	—	0,09
PbO	—	—	0,12	0,06
K <sub>2</sub> O	—	—	—	2,20
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	0,09
BaO	—	—	—	0,60
ZnO	—	—	—	0,17
Сумма	99,96	99,64	90,74	100,62

\* Концентрации получены из анализа по  $K\alpha$ -линии Mn.

## Литература

1. Вилисов В.А., Ильин Н.П. Особенности рентгеноспектрального микроанализа минералов на фтор. // Журнал аналитической химии, 1980, т. XXXV, вып. 8.
2. Количественный электронно-зондовый микроанализ. / Ред. В.Скотт, Г.Лав. Пер. с англ. — М.: Мир, 1986.
3. Куликова И.М. Рентгеноспектральный микрозондовый анализ содержания бора в различных минералах. Методические рекомендации. — М.: НСАМ, 1995.
4. Куликова И.М., Баринский Р.Л. Микрозондовое определение концентраций фтора в минералах. // Заводская лаборатория, 1988, т. 54, № 12.
5. Куликова И.М., Баринский Р.Л. Микрозондовый анализ содержания ионов переходных элементов разной валентности в минералах. // Записки Всероссийского минералогического общества, № 2, 1998.
6. Куликова И.М., Баринский Р.Л. Микрозондовое определение концентраций ионов марганца разной валентности в минералах. // Заводская лаборатория, 1997, т. 63, № 4.
7. Куликова И.М., Георгиевская О.М., Баринский Р.Л. Особенности микрозондового анализа бора в различных соединениях и минералах. // Физико-химические методы анализа редкометалльного сырья. — М.: ИМГРЭ, 1989.
8. Легкова Г.В., Войткевич В.Т., Шаркин О.П. Электронно-зондовое определение содержания  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в амфиболах. // Минерал. журн., 1982, № 4.

9. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. – Новосибирск: Наука, 1982.
10. Минералогические таблицы. Ред. Семенов Е.И. – М.: Недра, 1981.
11. Рид С. Электронно-зондовый анализ. Пер. с англ. – М.: Мир, 1979.
12. Таскаев В.И., Стручкова Г.Г., Пятков Ф.Т. Определение концентрации  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в пироксенах методом рентгеноспектрального микроанализа. // Методы рентгеноспектрального микроанализа. – Новосибирск: Наука, 1986.
13. Фомичев В.А. Исследование энергетической структуры В и VN методом ультрадлинноволновой спектроскопии. // Изв. АН СССР. Сер. физ., 1967, т. 31, № 6.
14. Фомичев В.А. Рентгеновские спектры бора и его соединений. // ФТТ, 1967, т. 9.
15. Шуваев А.Т., Кривицкий В.В., Землянов А.Н. Влияние симметрии окружения излучающего атома на положение и форму рентгеноспектральных линий. // Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, т. 36, № 2.
16. Albee A.L., Chodos A.A. Semiquantitative electron microprobe determination of  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  and  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  in oxides and silicates and its application to petrologic problems. // Amer. Miner., 1970, vol. 55, № 3/4.
17. Fisher D.W. Vanadium  $L_{II,III}$  X-ray emission and absorption spectra from metal, oxides, nitrides, carbides and borides. // J. Appl. Phys., 1969, vol. 40.
18. Fisher D.W., Baun W.L. Band structure and the titanium  $L_{II,III}$  X-ray emission and absorption spectra from pure metals, oxides, carbides and borides. // Ibid., 1968, vol. 39.
19. Hayasi Y. Über die  $K\alpha$ -satelliten von fluor in lithiumfluorid. // Z. Physik, 1978, v. 32.
20. Henke B.L., Lee P., Tanaka T.J., Shimabukuro R.L., Fujikawa B.K. Low-energy X-ray interaction coefficients: photoabsorption, scattering, and reflection. // Atomic data and nuclear data tables. 1982, v. 27.
21. Pavicevic M.K., Anthauer G., El-goresy A. X-ray L-emission spectra of iron in silicate garnets. // J.Serb.Chem.Soc. 1989, vol. 54, № 7 (JSCS-1459).
22. Pouchou J.L., Pichoir F. A new model for quantitative X-ray microanalysis. Part I: Application to the analysis of homogeneous samples. // Rech. Aerosp. 1984, v. 3.
23. Smith J.V. X-ray emission microanalysis of rock-forming minerals. // J. Geol., 1965, vol. 1.
24. Swealman T.R., Long J.V.P. The microprobe analysis of the rock minerals. // J. Petrol., 1969, vol. 10.

*Р. А. Хасанов, Ф. М. Булатов, А. В. Корнилов,  
В. М. Гонюх, А. Ф. Шамсеев, Е. Н. Шляпкина*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ  
В МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ  
ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ПРИ ЕГО МЕХАНОАКТИВАЦИИ,  
МЕТОДАМИ ДТА, ЯГР И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*ЦНИИгеолнеруд, Казань. Россия*

Исследовано влияние механоактивации на кристаллическую структуру монтмориллонита глинистого сырья и изменение прочностных свойств обожженных изделий из него.

подавляющее большинство месторождений глинистого сырья Республики Татарстан, используемого для производства керамических изделий, в частности кирпича, являются низкосортным, что обуславливает необходимость совершенствования технологии переработки таких глин. Перспективные результаты в этом направлении были получены при использовании метода механической активации, с помощью которой оказалась возможным регулирование таких свойств глинистого сырья как огнеупорность, механическая прочность, чувствительность к сушке [1, 2, 5]. На примере полиминерального сырья (шепетовского и золотопошского суглинков) при незначительном отличии дисперсности и различной энергонапряженности переработки получается различная механическая прочность обожженного черепка, что свидетельствует о различной активности поверхности частиц. Анализ полученных результатов указывает на то, что при диспергировании, в частности в струйной мельнице, все основные компоненты полиминерального глинистого сырья поддаются интенсивной механоактивации. Применение активированного шепетовского суглинка позволило выпустить опытную партию эффективного класса «А» кирпича (пустотность 25%) марки «150» вместо полнотелого марки «50» по заводской технологии. Для повышения механической прочности изделий строительной керамики глинистое сырье подвергалось механической активации в шаровой мельнице (тип 260.21/22 ГДР) и виброизмельчителе (марка 75Т-ДРМ). В качестве объектов исследования были выбраны два вида глинистого сырья Республики Татарстан: 1 – глина Сарай-Чекурчинского месторождения разновидности 4а с содержанием монтмориллонитового компонента 29%, числом глинистости 38, объемной емкостью 27 мг/моль, содержанием карбонатов 0,6%; 2 – глина Ключищинского месторождения разновидности 4б с содержанием монтмориллонитового компонента 24%, числом глинистости 23, объемной емкостью 27 мг/моль, содержанием карбонатов 5,9%. Для изучения исходного и подвергнутого механической активации глинистого сырья образцы предварительно формовались методом пластического формования с получением цилиндров диаметром 18 мм и высотой 25 мм. Обжиг цилиндров велся при температуре 1050°C. Прочность на сжатие определялась на прессе МС-500.

Механоактивация в шаровой мельнице в течение 5–15 мин. повышает прочность в меньшей степени (максимальное увеличение в 1,5 раза), чем при активации в виброизмельчителе, а 30-минутная обработка даже снижает прочность образцов к сжатию на 13%. По этой причине следует считать, что использование шаровой мельницы в качестве активатора не целесообразно.

Механоактивация в виброизмельчителе проводилась при отношении массы образца к массе мелящего стержня как 1:25. Время активации – до 30 мин. Установлено, что увеличение прочности обожженных образцов глины растет с увеличением времени активации исходного сырья (табл. 1). За 30 мин. активации прочность обожженных образцов вырастет в 2,25–2,3 раза.

Таблица 1

**Влияние времени активации глинистого сырья в виброизмельчителе на прочность к сжатию обожженных образцов**

Месторождение глинистого сырья	Время активации, мин.	Прочность обожженных образцов, МПа
Ключищинское	Исходное сырье	18,7
	5	34,7
	10	35,8
	15	40,4
	30	42,3
Сарай-Чекурчинское	Исходное сырье	22,8
	5	30,4
	10	35,4
	15	48,6
	30	51,3
Сарай-Чекурчинское, дегидратированная глина при T=200°C	5	38
	10	39,6
	15	56
	30	61,2

Еще более прочными становятся обожженные образцы, если механическую активацию исходного глинистого сырья проводить после предварительной дегидратации. Например, дегидратация глины Сарай-Чекурчинского месторождения при температуре 200°C в течение 15 мин. и последующей ее механической активации увеличивает прочность обожженных образцов в 2,7 раза (см. табл. 1). После механической активации в дегидратированной глине сохраняются пластичность и спекаемость.

Для того, чтобы прогнозировать возможности метода механической активации для улучшения технологических свойств глинистого сырья в производстве кирпича, необходимо выяснение механизма дефектообразования и кинетики структурных преобразований минеральных составляющих глины. Для этих целей использовались методы ДТА, ИК-спектроскопии и ЯГР.

Методами дифференциального термического анализа и дифференциальной термогравиметрии проведено сравнительное изучение образцов глины Сарай-Чекурчинского месторождения на оптическом дериватографе 3425-1500 из навески 700 мг образца при чувствительности термовесов 100 мг при нагреве пробы со скоростью 15 град/мин до 1000°C.

Значимых различий термоаналитических характеристик исходного и активированного (30 мин.) образцов не зарегистрировано (рис. 1). Удаление межслоевой (слабосвязанной) воды в интервале 40-400°C зарегистрировано в количестве 9,6% для исходного и 9,8% для активированного образца, межслоевой структурной воды в процессе дегидратации при 400-620°C - в количестве 1,9% для обоих образцов. Величина потери массы при нагреве в интервале 20-1000°C - 12,0% для исходного образца; 12,1% - для активированного образца. Содержание монтмориллонита, определенное при условии отсутствия мешающих определению фаз (содержащих слабосвязанную воду), составляет 37% в исходном и 36% в активированных образцах (определение проведено на пробах, выдержанных при влажности 92%).

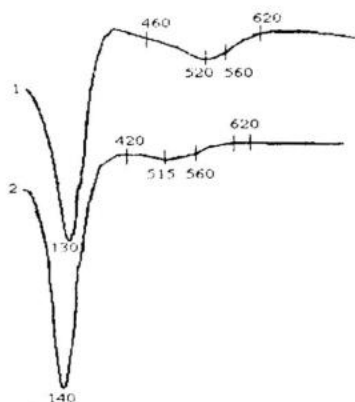


Рис. 1. Термограммы глины Сарай-Чекурчинского месторождения.

1 - исходный образец; 2 - активированный образец (30 мин).

Методом ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии были оценены: 1 - степень искажения кристаллической структуры монтмориллонита, входящего в состав глинистого сырья, в процессе механоактивации в зависимости от ее длительности; 2 - связь между степенью искажения кристаллической структуры монтмориллонита и механической прочностью обожженного глинистого сырья. Метод основывается на корреляции величины квадрупольного расщепления, получаемой из ЯГР-спектров, со степенью искажения координационного полиэдра с кристаллическим полем, создаваемым окружающими ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  атомами.

Метод ЯГР-спектроскопии хорошо фиксирует в структуре монтмориллонита ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , находящиеся в октаэдрических позициях. Вид ЯГР-спектров поглощения изученных образцов для изотопа  $^{57}Fe$  представлен на рис. 2 и 3, спектроскопические параметры в табл. 2.

Исследование глинистого сырья Сарай-Чекурчинского и Ключишинского месторождений показало, что механическая прочность обожженных образцов, предварительно подвергнутых механоактивации в виброизмельчителе, тем больше, чем больше величина квадрупольного расщепления для ионов  $Fe^{2+}$  в структуре монтмориллонита. Величина квадрупольного расщепления растет с увеличением времени активации.

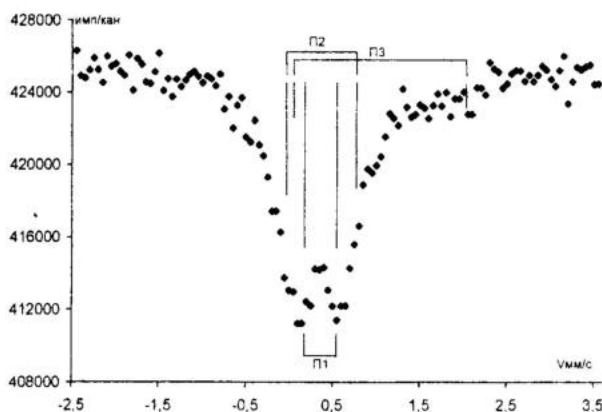


Рис. 2. Гамма-резонансный спектр исходного образца глины Сарай-Чекурчинского месторождения.

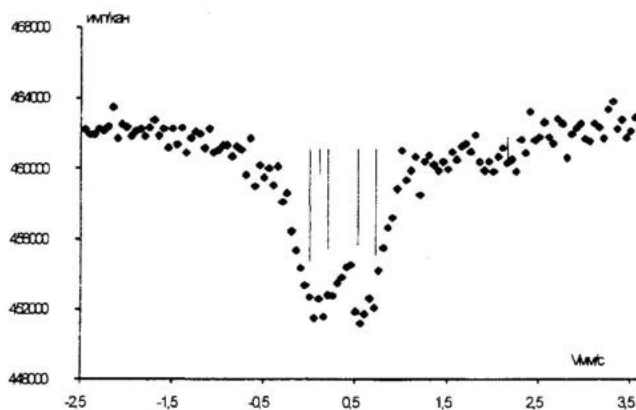


Рис. 3. Гамма-резонансный спектр активированного в течение 30 мин. образца глины Сарай-Чекурчинского месторождения.

Было также отмечено, что в результате механоактивации глинистого сырья происходит «переход» части ионов  $Fe^{3+}$  из менее искаженной позиции  $П_1$  (где в ближайшем их окружении находятся изовалентные катионы) в более искаженную позицию  $П_2$  (где ионы  $Fe^{3+}$  соседствуют с гетеровалентными катионами и вакантными октаэдрическими позициями). А

для активированной в течение 30 мин. глины Сарай-Чекурчинского месторождения содержание ионов  $Fe^{3+}$  в позиции  $\Pi_2$  превышало их содержание в позиции  $\Pi_1$ . В этом случае обожженное глинистое сырье оказалось в 2,7 раза прочнее, чем обожженное изделие из исходного сырья.

Влияние на структуру слоистых силикатов сверхтонкого измельчения рассматривалось в ряде работ [3, 4]. Авторы установили, что сверхтонкое измельчение приводит к глубоким физико-химическим изменениям в этих минералах. Рентгенографическое изучение механически активированных флогопитов показало, что сначала наблюдается резкое нарушение структуры межслоевого промежутка, а при более длительной активации сильным деформациям подвергаются и основные слои (октаэдрические и тетраэдрические сетки).

Таблица 2

**Спектроскопические параметры спектров ЯГР в монтмориллоните, входящего в состав глин Сарай-Чекурчинского и Ключищинского месторождений РТ**

Месторождение, образец	$Fe^{3+}$ ( $\Pi_1$ )				$Fe^{3+}$ ( $\Pi_2$ )				$Fe^{2+}$				$\Gamma$
	$\delta_1$	$\Delta_1$	$\Gamma_1$	$\Pi_1$	$\delta_2$	$\Delta_2$	$\Gamma_2$	$\Pi_2$	$\delta_3$	$\Delta_3$	$\Gamma_3$	$\Pi_3$	
Ключищинское, исходный	0,33	0,5	0,58	0,6	0,35	0,91	0,57	0,26	1,08	2,75	0,57	0,14	1,23
Ключищинское, активирован 30 мин.	0,34	0,52	0,62	0,48	0,33	0,92	0,59	0,38	1,08	2,75	0,59	0,14	1,35
Сарай-Чекурчинское, исходный	0,33	0,47	0,45	0,47	0,33	0,85	0,5	0,42	1,08	2,65	0,52	0,11	1,2
Сарай-Чекурчинское, активирован 15 мин.	0,35	0,45	0,47	0,45	0,33	0,85	0,48	0,45	1,08	2,72	0,53	0,1	1,25
Сарай-Чекурчинское, активирован 30 мин.	0,35	0,45	0,43	0,36	0,33	0,85	0,57	0,53	1,08	2,8	0,56	0,11	1,35
Сарай-Чекурчинское, $t=200^\circ C$ , активирован 30 мин.	0,35	0,58	0,44	0,31	0,35	0,93	0,63	0,61	1,08	2,8	0,6	0,08	1,45

*Примечание:*  $\delta_i$  – изомерный сдвиг (относитель  $\alpha - Fe$ ) мм/с  $\pm 0,02$ ;  $\Delta_i$  – квадрупольное расщепление мм/с  $\pm 0,02$ ;  $\Gamma_i$  – полуширина линий мм/с  $\pm 0,02$ ;  $\Pi_i$  – доля ионов железа в соответствующей позиции;  $\Gamma$  – полуширина всего спектра.

Эти структурные нарушения проявляются в ЯГР-спектрах: 1) через уширения линий дублетов; 2) некоторым увеличением величины квадрупольного расщепления ионов  $Fe^{2+}$ ; 3) посредством «перехода» части ионов  $Fe^{3+}$  в более искаженную позицию  $\Pi_2$ . Причем, если изменения, затрагивающие основные структурные многогранники (их расширение, сплющивание, разворот и др.), могут объяснить первые два их трех наблюдаемых превращений ЯГР-спектров, то последнее из них требует более подробных разъяснений.

Поскольку величина квадрупольного расщепления для ионов  $Fe^{3+}$  определяется степенью искажения ближайшего к ним анионного и катионного окружений, вышеупомянутый «переход» ионов  $Fe^{3+}$  из позиции  $\Pi_1$

в более искаженную позицию  $P_2$  должен быть следствием изменений в соседних координационных сферах. Наименее стабильно в этом отношении состояние гидроксильных групп в ближайшем к иону  $Fe^{3+}$  анионной сфере. Под влиянием внешних воздействий (механического, термического), как указывалось выше, сначала разрушается межслоевой промежуток, что приводит к ослаблению или полному разрушению связи между межслоевыми катионами и водородами гидроксильных групп. В результате изменяется угол наклона О-Н-связей к поверхности слоев [6, 7], а при более длительном воздействии происходит и депротонизация гидроксильных групп. Эти изменения в энергетическом состоянии О-Н-групп вызывают перераспределение зарядовой симметрии ближайшей анионной сферы и, как следствие, — увеличение степени искажения октаэдрических полиэдров, что и обуславливает «переход» части ионов  $Fe^{3+}$  из позиции  $P_1$  в более искаженную позицию  $P_2$ .

Поэтому отношение заселенностей позиций  $P_2/P_1$  ионами  $Fe^{3+}$  может служить характеристикой степени нарушения межслоевых связей в структуре монтмориллонита. С увеличением времени активации это отношение возрастает, свидетельствуя о глубине нарушения межслоевых связей по всему объему минерала. Это, в свою очередь, приводит к резкому увеличению удельной поверхности образца за счет образования поверхностно-активных кристаллов с частично нескомпенсированными связями. Активность последних в ходе технологического процесса изготовления кирпича, по-видимому, и обеспечивает большую прочность готового изделия.

Отличие исследованных методом ИК-спектроскопии образцов глины Сарай-Чекурчинского месторождения — исходного и активированного (30 мин.) заключается в незначительном изменении интенсивностей полос поглощения при  $480\text{ см}^{-1}$  (O-Si-O),  $795\text{--}805\text{ см}^{-1}$  (Si-O-Si),  $1100\text{ см}^{-1}$  (Si-O) (рис. 4). Активированный образец характеризуется большей интенсивностью указанных полос. Это можно объяснить увеличением доли кристаллической составляющей в октаэдрических слоях монтмориллонита, на что указывает, как говорилось выше, некоторое увеличение квадрупольного расщепления ионов  $Fe^{2+}$ .

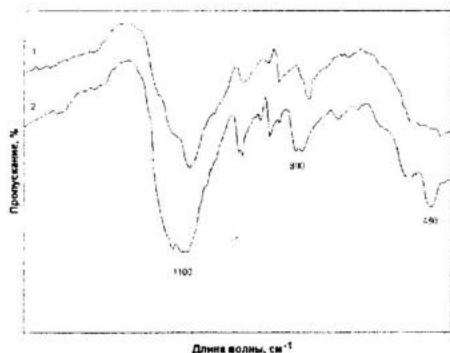


Рис. 4. ИК-спектры глины Сарай-Чекурчинского месторождения. 1 — исходный образец; 2 — активированный образец (30 мин).

Таким образом, при механоактивации глинистого сырья происходит «переход» ионов  $Fe^{3+}$  в структуре монтмориллонитового компонента в более искаженные позиции  $P_2$ , т.е. в позиции, окруженные гетеровалентными катионами и вакантными октаэдрическими комплексами, что влечет за собой упрочнение обожженных образцов.

В заключение следует отметить, что для двух исходных образцов, не подвергнутых активации, конечный продукт получается с большей прочностью для того из них, у которого отношение  $P_2/P_1$  оказывается большим.

### Литература

1. Активационное диспергирование глинистого сырья в технологии строительной керамики. / Круглицкий Н.Н., Лобанов Б.В., Кузьмович В.В., Зинченко Л.Д. // Изв. СО АН СССР, Сер. Хим. наук, 1983, вып. 6, № 14, с. 26–30.
2. Механоактивация сырья и качество строительной керамики. / Круглицкий Н.Н., Лобанов Б.В., Кузьмович В.В., Трубачев В.И. // Использование новых видов сырья и расширение ассортимента керамических материалов и искусственных пористых заполнителей. – М.: ВНИИСТРОМ, 1987, вып. 61 (89), с. 183–188.
3. Об изменении слюд и поведении аргона при сверхтонком измельчении. / Гусев Г.М., Архипенко Д.К., Доильцин Е.Д. // Геохимия, 1969, № 1, с. 112–119.
4. Поведение минералов группы слюд при сверхтонком измельчении в планетарных мельницах. / Гусев Г.М., Ковалева Л.М., Жукова Е.Н. / Физико-химические измельчения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. – Новосибирск: Наука, 1966, с. 60–85.
5. Роль механической активации глин в формировании структуры керамических материалов. / Круглицкий Н.Н., Лобанов Б.В., Кузьмович В.В. // Неорганические материалы, 1985, т. 22, № 11, с. 1886–1889.
6. Hydroxyl orientations in 2:1 Phyllosilicates. Giese R.F. // Clays and Clay Minerals, 1979, v. 27, № 3, p. 213–223.
7. The influence of hydroxyl orientation stacking sequence, and ionic substitutions on the interlayer bonding of micas. Giese R.F. // Clays and Clay Minerals, 1977, v. 25, p. 102–104.

В. П. Букарь, Н. А. Павлов, Е. Г. Теплова

## АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ИМГРЭ, Москва

Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой занимает одно из ведущих мест среди многочисленных методов определения элементного состава разнообразных веществ и материалов. Область применения этого метода неуклонно расширяется. Широта областей применения атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой объясняется ее исключительными аналитическими характеристиками: одновременное определение большого круга элементов, высокой воспроизводимостью анализа и широким диапазоном определяемых концентраций. Аналитические характеристики метода обеспечиваются источником возбуждения – *высокочастотной индуктивно связанной плазмой в среде аргона* при атмосферном давлении.

Впервые разряд типа индуктивно связанной плазмы был получен Г. И. Бабатом в начале 40-х годов (завод «Светлана», г. Ленинград). Он планировал использовать высокочастотный разряд для промышленных целей и генерировал его в закрытых системах.

В открытой системе разряд индуктивно связанной плазмы был получен Ридом. Аналитические возможности индуктивно связанной плазмы как источника возбуждения для эмиссионной спектроскопии выявлены в 1962 г. Гринфилдом в Англии и Фасселом в США.

Исследователи 60-х годов наметили основные технические принципы и возможность применения индуктивно связанной высокочастотной плазмы как источника возбуждения спектров в атомно-эмиссионной спектроскопии, для элементного анализа веществ природного и техногенного происхождения.

С самого начала исследований атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой описывалась как аналитический метод с необычайными возможностями. Несомненно, обладая уникальными аналитическими характеристиками, индуктивно связанная плазма все же имеет и свои некоторые ограничения.

Проблема ввода пробы в индуктивно связанную плазму (ИСП), возникшая с момента создания метода, является актуальной и в настоящее время. В идеале система пробоподачи должна обеспечивать возможность ввода твердых, жидких и газообразных образцов со 100% эффективностью переноса определяемого вещества. Даже хорошо отработанная система пневматического распыления далека от этого идеала, так как она может вводить в плазму только жидкие пробы с эффективностью переноса 1–2%. Кроме того, растворитель или матрица пробы, попадающие в плазму, могут вызвать ее дестабилизацию и увеличить спектральные и неспектральные помехи.

Мировые разработчики и производители спектрометров ИСП комплектуют приборы распылительными системами ввода проб. Введение анализируемого вещества в плазму ИСП осуществляется в виде аэрозоля. Это условие требует перевода твердой фазы образца в раствор, тем самым снижается первоначальная концентрация анализируемых элементов, что в конечном итоге приводит к потере чувствительности определения.

Введение в плазму ИСП проб в виде сухих порошков или суспензий позволяет повысить чувствительность определения, ускорить анализ, избежать таких операций как растворение в кислотах, сплавление со щелочами, перевод в раствор, концентрирование и т.д.

Для реализации прямого ИСП-анализа твердых проб было предложено множество различных конструкций и способов. Это в первую очередь анализ твердых проб в виде жидкостных суспензий. Но широкого распространения эти способы не получили, возможно, из-за сложностей в технологии приготовления суспензий.

Применение электротермического испарения для дискретного введения вещества пробы в плазму ограничивается некоторыми проблемами, которые иногда невозможно обойти. К числу таких проблем можно отнести образование труднолетучих соединений, ограниченная область градуировки, влияние различных помех и т.д. Рациональность использования электротермического испарения в анализе твердых проб в ИСП состоит в том, что многие из перечисленных проблем могут быть исключены, если разделить первоначальное испарение и стадию аналитического определения, как во времени, так и в пространстве. Если эти проблемы обойти, метод позволяет получить очень низкие пределы обнаружения. И все же широкого распространения этот метод не получил, как и метод лазерного испарения.

Различные устройства для «вдувания» порошков были предложены разными авторами – за счет газового потока, механических вибраторов и т.д., которые также не получили широкого распространения. Реализация этих предложений затруднялась несовершенными техническими устройствами и как следствие неравномерным поступлением пробы в плазму.

Нами разработано и запатентовано<sup>1</sup> техническое устройство, позволяющее вводить в горелку индуктивно связанной плазмы тонко растертую пробу в виде газопылевой смеси.

Конструктивно техническое устройство подачи твердых проб в плазму ИСП состоит из двух блоков. Первый блок – аналитическая ячейка представляет собой камеру циклонного типа, изготовленную из плексигласа. Снизу герметично под замок вставляется дозирующее устройство с пробой. Над пробой на расстоянии 3–5 мм располагаются электроды. Между электродами и пробой тангенциально располагается штуцер ввода транспортирующего газа. Вверху камеры капиллярный выход также ориентирован тангенциально. Далее, капилляр соединен с плазменной горелкой.

<sup>1</sup> Патент № 2085907. 1997 г.

Второй блок – электронный генератор высоковольтного разряда (10–13 кВ). Частота разряда (пробоя между электродами) регулируемая и подбирается экспериментальным путем.

Для проб алюмосиликатного состава типа гранит частота разряда составляет 5–8 Гц при расходе транспортирующего газа 0,4 л/мин. При этих условиях проба массой 50 мг полностью и равномерно переносится потоком газа в плазменную горелку за 45 сек.

Полнота испарения и атомизации частиц зависит от линейной скорости транспортирующего потока газа в плазме, размеров и природы частиц.

В нашем устройстве в зону возбуждения попадают частицы размером менее 4 мкм. Это достигается за счет подготовки проб и циклонной сепарации.

Возможные погрешности, сопутствующие введению порошков, связаны со случайным распределением частиц в потоке и неомогенностью порошков, устраняются тщательным истиранием и перемешиванием проб.

Шумы, возникающие при введении порошков в плазму, могут быть снижены за счет уменьшения размеров частиц и повышения мощности генератора до 3–4 кВА.

Аналитическая спектральная установка с ИСП прямого анализа порошков твердых образцов собрана из следующих основных блоков: спектрограф-полихроматор ДФС-8, решетка 1200 штр/мм, производство ЛОМО г. Санкт-Петербург; источник возбуждения спектров – индуктивно связанная плазма «ЛУЧ-2000», производство МВП «ЭРИДАН» г. Санкт-Петербург; устройство подачи порошковой пробы в плазму ИСП, производство БГЭ, Бронницы.

Данные, полученные на макетном образце, показывают, что снижение предела обнаружения редких элементов составляет один-два порядка и более по отношению к дуговому источнику возбуждения и приближается к нейтронно-активационному анализу (см. таблицу).

Особенно стоит подчеркнуть успех, достигнутый в определении редкоземельных элементов (РЗЭ). До сих пор, несмотря на прорыв в аналитику новых современных технологий, элементный анализ редких земель является трудоемким и дорогостоящим процессом.

Определение редкоземельных элементов в силикатных породах и составляющих их минералах имеет фундаментальное значение для современных геохимических исследований в области происхождения изверженных, метаморфических и осадочных пород. Пониманию процессов породообразования во многих случаях помогает знание содержания редкоземельных элементов. Точное определение концентраций этих элементов в породах различного типа, их внутреннее взаимоотношения позволяют составить ту основу, на которой строятся многие выводы геохимиков. Причина особой важности редкоземельных элементов заключается в систематическом различии химических свойств элементов и их концентрационные соотношения, позволяющие нормировать происхождение пород.

Таблица

## Предел обнаружения редких элементов, мас. %

№ п/п	Элемент	АЭСА-дуга	НАА	ИСП-АЭСА	Кларк по А.П.Виноградову
1	Бериллий	0,0001	Н.д.	0,000001	0,00038
2	Иттрий	0,003	"	0,000001	0,0029
3	Иттербий	0,001	0,00006	0,000001	0,000033
4	Палладий	0,003	Н.д.	0,000003	0,0000013
5	Скандий	0,001	0,00005	0,00001	0,001
6	Тербий	0,01	0,00005	0,00001	0,00043
7	Тулий	0,001	Н.д.	0,00001	0,000027
8	Лантан	0,003	0,0002	0,00003	0,0029
9	Диспрозий	0,001	Н.д.	0,00003	0,0005
10	Европий	0,003	0,00002	0,00003	0,00013
11	Гольмий	0,003	Н.д.	0,00003	0,00017
12	Эрбий	0,01	"	0,00003	0,00033
13	Самарий	0,005	0,00008	0,0001	0,0008
14	Празеодим	0,01	Н.д.	0,0001	0,0009
15	Гадолиний	0,01	"	0,0001	0,0008
16	Стронций	0,003	"	0,0003	0,034
17	Цирконий	0,001	"	0,0003	0,012
18	Ниобий	0,0005	"	0,0003	0,002
19	Церий	0,01	0,0005	0,0003	0,007
20	Лютеций	0,003	0,00004	0,0003	0,00008
21	Гафний	0,003	0,00005	0,001	0,0001
22	Торий	0,03	Н.д.	0,001	0,0013
23	Уран	0,03	"	0,001	0,00025
24	Неодим	0,06	0,005	0,001	0,0037
25	Тантал	0,01	0,0001	0,003	0,00025

*Примечание:* АЭСА-дуга – дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ, НАА – нейтронно-активационный анализ, ИСП-АЭСА – атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой, прямой анализ твердого вещества, Н.д. – нет данных.

Аналитические требования, предъявляемые к определению редкоземельных элементов, создают серьезные трудности, особенно в случае тяжелых редких земель, где нужно обеспечить низкие пределы обнаружения.

До появления ИСП-анализа определения редкоземельных элементов, в основном, осуществлялось нейтронной активацией, в меньшей мере – масс-спектрометрией. Использовались и другие методы, но широкого распространения они не получили. Эти методы не являются экспрессными. Соответственно и производство их дорогостоящее.

Предложенная нами техническая разработка усовершенствования ИСП-анализа и созданная на этой базе методика производства экспресс-анализа редкоземельных элементов позволяет быстро и точно определять РЗЭ в твердых образцах, не подвергая их никаким химическим обработкам.

*Т.А.Ясныгина, С.В.Расказов, М.Е.Маркова,  
А.В.Иванов, Е.И.Демонтерова*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ  
ICP-MS С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО КИСЛОТНОГО  
РАЗЛОЖЕНИЯ В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОДАХ  
ОСНОВНОГО И СРЕДНЕГО СОСТАВА**

*Институт земной коры СО РАН, Иркутск*

Приведена методика анализа горных пород и минералов методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме. Подготовка проб осуществлялась в лаборатории изотопии и геохронологии Института земной коры СО РАН открытым разложением и с использованием кислотного разложения в микроволновой печи. Измерения проводились на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой VG Plasma Quad PQ2+ производства Fision Instruments в Иркутском центре коллективного пользования. Проведено многократное определение концентраций редкоземельных элементов, Sc, Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, Hf, Pb, Th, U в семи международных стандартных образцах горных пород (BIR-1, JB-2, BHVO-1, AGV-1, QL-O, BCR-1, STM-1) и в лабораторном стандарте базанита U-94-5. Для оценки воспроизводимости рассчитано относительное стандартное отклонение. Результаты демонстрируют явное преимущество микроволнового кислотного разложения. Проанализировано более 800 образцов кайнозойских вулканических пород основного и среднего состава из различных районов Юга Сибири и российского Дальнего Востока. Исследованы вариации их элементных отношений (Ba/Rb, Nb/U, Th/Ta, Nb/Ta, Ce/Pb, Sr/Pr, Zr/Hf, Hf/Sm, Y/No), обычно широко используемых для выделения мантийных и коровых компонентов. Даны статистические оценки аналитической погрешности расчета этих отношений при рутинном элементном анализе.

### **Введение**

Масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ICP-MS – inductively coupled plasma mass spectrometry) – прогрессивный метод, позволяющий определять большое число элементов с высокой точностью. Он обеспечивает низкие пределы обнаружения, хорошую воспроизводимость и экспрессность. При анализе геологических образцов особое значение приобретает возможность определения редкоземельных элементов методом ICP-MS. Но в этом случае при использовании традиционных методов пробоподготовки требуемое для нее время довольно велико по сравнению с временем, затрачиваемым на измерения и расчеты.

Использование микроволнового кислотного разложения проб приводит к значительному сокращению длительности пробоподготовки, уменьшению объема требуемых кислот, а также снижению потерь и загрязнений пробы, связанных с влиянием окружающей среды. Появляется возможность управления параметрами, такими как температура и давление, особенно если используется специализированная печь, стоимость которой очень высока. Сходные параметры имеют и бытовые микроволновые печи, что позволяет использовать их в аналитике [1].

### Методика пробоподготовки

Навеску массой 50 мг помещали во фторопластовый контейнер с крышкой и завинчивающимся колпаком (рис. 1), заливали 3 мл смеси HF и HNO<sub>3</sub> в пропорции 3:1, затем разлагали в микроволновой печи. Использовалась бытовая печь марки MS-195T LG Electronic Inc. с частотой излучения 2452 МГц и максимальной выходной мощностью 800 Вт.

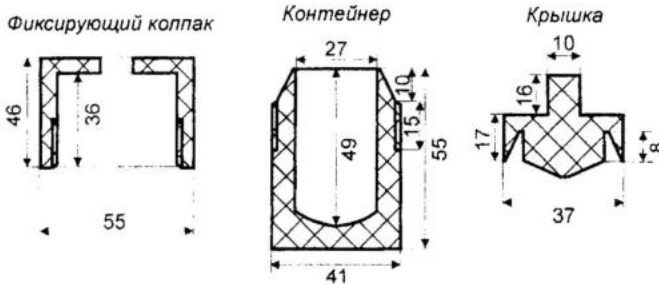


Рис. 1. Фторопластовый контейнер для разложения образцов в микроволновой печи.

Контейнер с пробой выдерживали в микроволновой печи два раза по 3 минуты при 80% мощности, затем 10 минут при 40% мощности. Для охлаждения контейнеров достаточно 10–15 минут. В печи помещалось одновременно 7–9 контейнеров и сосуд с водой для поглощения избыточной мощности микроволнового поля. После охлаждения контейнеров пробу переносили в чашку из стеклоглерода и выпаривали досуха. С целью более полного удаления кремния пробу повторно выпаривали с 1,5 мл HF, затем, добавив по 5 капель HNO<sub>3</sub> и воды, снова выпаривали досуха. Далее осадок растворяли в 10%-ной HNO<sub>3</sub> и доводили до необходимого объема так, чтобы конечный результат представлял собой пробу, растворенную в 2%-ной HNO<sub>3</sub>.

Таким способом достигается практически полное разложение большинства образцов пород базальтового и гранитного состава, но в отдельных случаях результат сильно зависит от степени истертости пробы. Так, для некоторых гранитов правильность определения Zr зависит от содержания циркона в пробе, поскольку этот минерал плохо поддается истиранию и разложению.

### Полученные результаты

Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой VG Plasma Quad PQ2+ производства Fision Instruments. С целью учета влияния матрицы и временного дрейфа прибора в пробу вводили два внутренних стандарта: In и Bi, так что содержание каждого из них составляло 10 нг мл<sup>-1</sup>. Поправку для каждого отдельного элемента получали путем интерполяции. Выбор изотопов осуществлялся

с учетом возможных спектральных наложений масс отдельных изотопов, ионов оксидов и гидроксидов легких редкоземельных элементов и бария, образующихся в плазме. Принимался во внимание также предел обнаружения, оцениваемый по следующей формуле [2]:

$$C_{i(\min)} = 3S_i/M_{0i},$$

где:  $C_{i(\min)}$  – предел обнаружения  $i$ -ого элемента,  $S_i$  – стандартное отклонение фона, рассчитанное по результатам замеров холостой пробы,  $M_{0i}$  – чувствительность вблизи ожидаемого предела обнаружения.

Значения предела обнаружения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Пределы обнаружения  $C_{\min}$  (в мкг г<sup>-1</sup>)

Эле-мент	Изо-топ	$C_{\min}$	Эле-мент	Изо-топ	$C_{\min}$	Эле-мент	Изо-топ	$C_{\min}$	Эле-мент	Изо-топ	$C_{\min}$
Sc	45	0,19	Ba	138	4,59	Tb	159	0,005	Yb	174	0,01
Rb	85	0,35	La	139	0,18	Gd	160	0,02	Lu	175	0,004
Sr	86	2,26	Ce	140	0,39	Dy	161	0,05	Hf	177	0,02
Sr	88	2,79	Pr	141	0,05	Dy	162	0,03	Hf	178	0,01
Y	89	0,09	Nd	143	0,24	Dy	163	0,01	Hf	179	0,03
Zr	90	0,35	Nd	145	0,16	Ho	165	0,01	Ta	181	0,02
Zr	91	0,42	Nd	146	0,23	Er	166	0,01	Pb	206	0,24
Nb	93	0,05	Sm	147	0,02	Er	167	0,02	Pb	207	0,21
Sn	120	0,14	Sm	149	0,05	Er	168	0,01	Pb	208	0,22
Cs	133	0,02	Eu	151	0,01	Tm	169	0,01	Th	232	0,01
Ba	135	4,45	Eu	153	0,01	Yb	172	0,01	U	238	0,01
Ba	137	4,54	Gd	158	0,04	Yb	173	0,01			

Градуировочные зависимости рассчитывались с использованием пакета программного обеспечения PQ Vision for the Plasma Quad в интерактивном режиме по международным стандартным образцам. В качестве аттестованных данных для всех образцов, кроме JB-2, были взяты «предпочтительные» (preferred) значения из [3], где принимаются во внимание данные, полученные с использованием современных прецизионных методов, таких как метод ICP-MS с внутренней изотопной стандартизацией. Состав стандартного образца базальта JB-2 и содержания Tm и Lu в стандартах взяты из обзора [5]. Набор стандартных образцов для градуировки и проверки правильности анализа варьировался в зависимости от состава анализируемых пород и минералов.

Влияние интерференции ионов оксидов и гидроксидов оценивалось с использованием чистых растворов Ba и Nd. Содержание Ba в приготовленных растворах составляло 1500 и 2000 нг мл<sup>-1</sup>, содержание Nd – 50 и 75 нг мл<sup>-1</sup>. Согласно [4] величину наложения можно учесть с помощью уравнения:

$$C_{ij} = I_{ij} / M_i,$$

где:  $I_{ij}$  – интегральная интенсивность сигнала от налагающейся массы, измеряемая при отсутствии определяемого элемента в образце,

$M_i = I_i / C_i$  – чувствительность. Величина  $C_{ij}$  представляет собой «концентрацию»  $i$ -ого определяемого элемента, которая рассчитывается в образце, не содержащем его, при концентрации  $j$ -ого мешающего элемента, равной 1 мкг г<sup>-1</sup>. Образующиеся в плазме оксиды и гидроксиды Ва и Nd влияют на результаты определения Eu, Gd, Tb, Dy, Er (табл. 2), но для большинства пород основного и среднего состава можно ограничиться выбором подходящих изотопов, так как содержания мешающих элементов в них невысоки. При содержании в образце Nd более 30 мкг г<sup>-1</sup> и Ва более 1500 мкг г<sup>-1</sup> требуется введение соответствующих поправок на интерференцию масс ионов оксидов и гидроксидов. Процедура введения поправок предусмотрена в пакете программного обеспечения PQ Vision.

Для наиболее часто используемых международных стандартных образцов пород основного и среднего состава и внутрилабораторного стандарта базальта приведены значения относительного стандартного отклонения  $S_{rel}$  (% отн.), табл. 3–4. Все данные получены в процессе проверки правильности анализа во время рутинных измерений. При сравнении с результатами, полученными авторами с использованием открытого кислотного разложения проб по методике, описанной в работе [8], можно видеть, что разложение в микроволновой печи имеет преимущества перед открытым кислотным разложением при определении Sc, Ce, Pr, Ta, Pb, U (рис. 2). Погрешность анализа с использованием разложения в микроволновой печи менее зависит от общего состава образца и слабее изменяется от элемента к элементу, чем при анализе с использованием открытого разложения.

Наихудшие значения  $S_{rel}$  получены для стандарта BIR-1. Содержания Rb и U в нем ниже предела обнаружения. Предполагается, что корректное определение Rb, Th, U в геологических образцах при соответствующем содержании этих элементов требует уменьшения степени разбавления, например, путем увеличения навески. Пробы с ожидаемым низким содержанием определяемых элементов должны замеряться в начале партии, так как возможно загрязнение частей спектрометра материалом от предыдущих образцов, не до конца удаленным во время промывки. В этом случае при определении таких элементов, как Zr, Hf, Ta наблюдается «эффект памяти» [6].

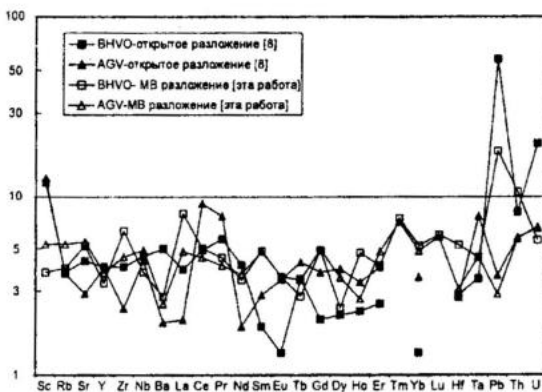


Рис. 2. Относительное стандартное отклонение  $S_{rel}$  (% отн.) при использовании открытого разложения и разложения в микроволновой печи для стандартных образцов базальта BHVO-1 и андезита AGV-1.

Таблица 2

**Влияние интерференции ионов оксидов и гидроксидов Ba и Nd**

Элемент	Изотоп	Наложения	$C_{iBa}$	$C_{iNd}$
			для $C_{Ba}=100$ мкг г <sup>-1</sup>	для $C_{Nd}=10$ мкг г <sup>-1</sup>
Eu	151	<sup>135</sup> BaO <sup>+</sup>	0,0050	
Eu	153	<sup>137</sup> BaO <sup>+</sup> , <sup>136</sup> BaOH <sup>+</sup>	0,0213	
Gd	158	<sup>142</sup> NdO <sup>+</sup> , <sup>142</sup> CeO <sup>+</sup> , <sup>141</sup> PrOH <sup>+</sup>		0,208
Tb	159	<sup>143</sup> NdO <sup>+</sup> , <sup>142</sup> NdOH <sup>+</sup> , <sup>142</sup> CeOH <sup>+</sup>		0,032
Gd	160	<sup>160</sup> Dy, <sup>144</sup> NdO <sup>+</sup> , <sup>143</sup> NdOH <sup>+</sup>		0,183
Dy	161	<sup>145</sup> NdO <sup>+</sup> , <sup>144</sup> NdOH <sup>+</sup>		0,120
Dy	162	<sup>146</sup> NdO <sup>+</sup> , <sup>145</sup> NdOH <sup>+</sup>		0,170
Er	166	<sup>150</sup> NdO <sup>+</sup>		0,043

Таблица 3

**Результаты определения микроэлементов (в мкг г<sup>-1</sup>) в международных стандартных образцах базальтов методом ICP-MS с разложением в микроволновой печи<sup>1</sup>**

Элемент	BCR-1			BHVO-1			JB-2			BIR-1		
	[4]	среднее n=5	S <sub>i</sub> rel	[4]	среднее n=10	S <sub>i</sub> rel	[6]	среднее n=9	S <sub>i</sub> rel	[4]	среднее n=6	S <sub>i</sub> rel
<sup>45</sup> Sc	32,6	35,13	6,15	31,8	32,36	3,77	54,4	55,75	6,50	44	43,29	4,36
<sup>85</sup> Rb	46,9	45,16	4,80	9,5	8,96	3,97	6,2	6,09	7,84	0,24	0,28	43,35
<sup>86</sup> Sr	330	313,41	4,58	390	372,77	5,32	178	168,53	6,91	110	104,75	5,61
<sup>89</sup> Y	35	37,50	7,03	28	26,97	3,28	24,9	23,94	2,68	16,5	16,09	2,17
<sup>91</sup> Zr	187	176,52	3,61	180	162,68	6,43	51,4	47,47	11,77	14,5	18,94	7,05
<sup>93</sup> Nb	12,5	12,49	3,88	19,5	18,90	3,76	0,8	0,43	26,48	0,55	0,52	22,45
<sup>135</sup> Ba	675	673,31	1,76	133	132,78	2,74	208	208,17	1,70	6,40	6,38	12,28
<sup>139</sup> La	24,9	27,11	7,08	15,5	15,91	8,06	2,37	2,08	8,49	0,58	0,58	28,38
<sup>140</sup> Ce	53,6	55,76	6,29	38	38,40	5,13	6,77	6,13	5,86	1,85	1,68	14,89
<sup>141</sup> Pr	6,8	6,87	5,13	5,45	5,35	4,55	0,96	1,09	5,50	0,37	0,41	13,26
<sup>146</sup> Nd	28,8	29,47	2,95	24,7	24,78	3,39	6,7	6,08	3,49	2,35	2,31	3,01
<sup>147</sup> Sm	6,59	6,69	2,79	6,17	6,07	4,96	2,25	2,23	2,81	1,10	1,03	4,55
<sup>151</sup> Eu	1,98	1,97	2,76	2,06	2,04	3,53	0,86	0,80	2,64	0,52	0,52	6,21
<sup>159</sup> Tb	1,13	1,12	2,04	0,95	0,95	2,75	0,62	0,56	5,11	0,38	0,36	9,28
<sup>160</sup> Gd	6,72	6,99	8,25	6,22	6,18	5,01	3,28	3,06	4,67	1,97	1,80	10,27
<sup>163</sup> Dy	6,42	6,38	1,54	5,25	5,16	2,38	3,66	3,71	3,30	2,50	2,43	3,75
<sup>165</sup> Ho	1,35	1,36	3,83	1,0	0,97	4,82	0,81	0,82	2,67	0,57	0,55	6,63
<sup>166</sup> Er	3,7	3,71	2,79	2,56	2,52	4,11	2,63	2,55	4,47	1,70	1,66	4,09
<sup>169</sup> Tm	0,56	0,58	3,72	0,33	0,35	7,57	0,45	0,41	9,86	0,26	0,26	6,10
<sup>173</sup> Yb	3,38	3,32	3,95	1,98	1,96	5,33	2,51	2,43	4,29	1,60	1,59	3,44
<sup>175</sup> Lu	0,5	0,51	7,14	0,28	0,28	6,12	0,39	0,37	4,19	0,25	0,25	9,03
<sup>178</sup> Hf	4,97	4,91	2,36	4,3	4,42	5,38	1,42	1,53	8,44	0,56	0,59	6,87
<sup>181</sup> Ta	0,81	0,80	4,31	1,2	1,20	4,54	0,2	0,05	-	0,06	0,09	24,05
<sup>208</sup> Pb	13,5	13,47	1,43	2,1	2,96	17,95	5,4	4,94	7,41	3,0	3,05	6,12
<sup>232</sup> Th	5,91	6,28	3,24	1,26	1,35	10,59	0,33	0,28	12,14	0,03	0,06	33,36
<sup>238</sup> U	1,7	1,74	8,20	0,42	0,42	5,67	0,16	0,15	8,43	0,01	0,03	72,71

<sup>1</sup> В табл. 3, 4: S<sub>i</sub> rel – относительное стандартное отклонение (% отн), n – число измерений.

Таблица 4

**Результаты определения микроэлементов (в мкг г<sup>-1</sup>)  
в международных стандартных образцах пород среднего состава  
и в лабораторном стандартном образце базанита методом ICP-MS  
с разложением в микроволновой печи**

Элемент	AGV-1			STM-1			QLO-1			U-94-5	
	[4]	среднее n=11	S <sub>i</sub> rel	[4]	среднее n=4	S <sub>i</sub> rel	[4]	среднее n=4	S <sub>i</sub> rel	среднее n=2	S <sub>i</sub> rel
<sup>45</sup> Sc	12,2	13,34	5,40	1,7	2,76	44,48	8,9	9,49	2,41	24,17	10,60
<sup>85</sup> Rb	68	66,84	5,42	117	119,79	8,08	74	69,44	3,00	38,34	0,54
<sup>86</sup> Sr	660	651,62	5,62	710	705,23	9,35	336	319,82	3,17	988,69	5,18
<sup>89</sup> Y	20	20,50	3,72	42,5	48,11	5,94	24	24,70	4,45	25,81	0,42
<sup>91</sup> Zr	225	222,49	4,61	1280	1328,25	6,10	185	170,95	1,13	304,09	4,47
<sup>93</sup> Nb	14,5	14,59	5,00	249	280,61	10,05	10,3	10,45	5,47	81,09	11,64
<sup>135</sup> Ba	1200	1182,63	2,50	560	578,69	3,59	1370	1393,04	2,86	612,27	0,80
<sup>139</sup> La	39	39,02	4,91	150	148,68	3,39	27	28,69	5,38	51,34	2,64
<sup>140</sup> Ce	70	69,51	4,56	259	266,09	4,42	54,6	53,15	3,71	98,80	1,87
<sup>141</sup> Pr	8	8,33	4,10	25,5	25,26	0,93	6	6,06	5,63	10,68	2,23
<sup>146</sup> Nd	32	32,01	3,66	82,4	80,26	5,81	26	23,56	4,74	43,01	5,13
<sup>147</sup> Sm	5,9	5,82	4,93	11,3	12,06	4,98	4,88	4,64	4,69	7,80	4,78
<sup>151</sup> Eu	1,55	1,68	3,57	3,35	3,37	2,46	1,43	1,35	3,33	2,50	2,91
<sup>159</sup> Tb	0,7	0,70	3,39	1,39	1,56	4,92	0,71	0,69	3,30	0,99	2,24
<sup>160</sup> Gd	4,7	4,81	5,04	9,74	9,43	4,38	4,7	4,49	5,51	7,21	8,69
<sup>163</sup> Dy	3,8	3,57	3,51	7,75	7,72	3,51	3,8	3,99	2,50	5,03	3,43
<sup>165</sup> Ho	0,7	0,69	2,66	1,5	1,50	0,74	0,86	0,83	3,46	0,89	0,52
<sup>166</sup> Er	1,9	1,85	4,91	4,19	4,50	5,58	2,3	2,32	1,77	2,17	0,08
<sup>169</sup> Tm	0,34	0,29	7,26	0,69	0,73	2,96	0,37	0,39	1,86	0,29	2,47
<sup>173</sup> Yb	1,75	1,68	4,94	4,13	4,24	6,88	2,32	2,35	1,43	1,74	3,13
<sup>175</sup> Lu	0,27	0,26	5,95	0,64	0,65	7,84	0,37	0,38	3,48	0,24	15,50
<sup>178</sup> Hf	5,17	5,09	3,04	29,6	29,06	5,87	4,6	4,68	3,64	7,02	6,11
<sup>181</sup> Ta	0,9	0,85	4,61	17,9	17,67	5,47	0,82	0,79	6,80	4,72	3,11
<sup>208</sup> Pb	37	36,94	2,83	16,3	16,32	4,77	20,4	20,38	1,31	4,51	4,79
<sup>232</sup> Th	6,5	6,43	5,82	28,4	30,27	8,47	4,5	4,98	1,96	5,08	4,95
<sup>238</sup> U	1,9	1,88	6,79	8,46	8,30	5,44	1,94	1,87	6,67	1,44	4,48

**Расчет микроэлементных соотношений**

В табл. 5 приводятся значения отношений микроэлементов с примерно одинаковой совместимостью/несовместимостью по [7]. В связи с тем, что различные элементы обычно определяются с неодинаковой погрешностью, были рассчитаны погрешности для каждого отдельного отношения элементов (рис. 3). Несмотря на то, что рассчитанные по данным нескольких измерений средние величины в общем соответствуют действительному составу стандартных образцов, в ряде случаев значения относительного стандартного отклонения чрезвычайно высоки. Погрешность расчета отношений элементов зависит не от величины самого отношения, а от погрешностей определения отдельных элементов, которые значительно

возрастают при низких концентрациях. Если концентрации обоих элементов близки к пределу обнаружения, при расчете их отношения величина  $S_{rel}$  может достигать 50–60%. Это можно видеть на рис. 3 по значениям Th/Ta в стандартах BIR-1 и JB-2.

Таблица 5

**Элементные отношения в стандартных образцах пород основного и среднего состава при рутинном микроэлементном анализе методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме**

Стандартный образец	Ba/Rb	Nb/U	Nb/Ta	Ce/Pb	Sr/Pr	Zr/Hf	Hf/Sm	Y/Ho	Th/Ta	
BIR-1	Аттест.	26,67	55,00	9,17	0,62	297,30	25,89	0,51	28,95	0,50
	Среднее	18,44	14,21	4,66	0,58	304,05	30,04	0,53	28,45	1,16
	$S_{rel}$	23,74	32,93	33,27	24,89	18,21	22,95	15,21	4,47	50,36
BCR-1	Аттест.	14,39	7,35	15,43	3,97	48,53	37,63	0,75	25,93	7,30
	Среднее	14,72	7,28	15,44	4,06	46,79	37,56	0,74	27,49	7,93
	$S_{rel}$	5,99	10,01	6,43	5,25	6,31	2,81	3,61	8,40	3,83
JB-2	Аттест.	33,55	5,00	4,00	1,25	185,42	36,20	0,63	30,74	1,65
	Среднее	33,88	2,50	7,20	1,30	154,98	32,74	0,66	29,08	4,71
	$S_{rel}$	7,99	23,80	29,29	14,52	7,75	6,95	5,77	3,48	57,31
BHVO-1	Аттест.	14,00	46,43	16,25	18,10	71,56	41,86	0,70	28,00	1,05
	Среднее	14,63	44,46	15,69	13,38	70,89	38,30	0,72	27,70	1,12
	$S_{rel}$	5,52	6,18	5,55	13,99	6,09	4,57	5,74	6,68	10,44
AGV-1	Аттест.	17,65	7,63	16,11	1,89	82,50	43,52	0,88	28,57	7,22
	Среднее	17,58	7,69	16,87	1,90	77,60	44,28	0,89	29,67	7,59
	$S_{rel}$	6,31	9,13	6,25	4,91	7,38	6,97	6,95	4,91	4,41
QLO-1	Аттест.	18,51	5,31	12,56	2,68	56,00	40,22	0,94	27,91	5,49
	Среднее	19,93	5,35	12,77	2,59	53,27	38,80	1,01	27,98	6,20
	$S_{rel}$	4,36	10,03	4,94	5,26	5,24	4,34	4,95	14,69	6,45
STM-1	Аттест.	4,79	29,43	13,91	15,89	27,84	43,24	2,62	28,33	1,59
	Среднее	4,91	33,84	15,92	16,58	27,17	42,72	2,34	31,57	1,74
	$S_{rel}$	7,48	10,36	11,68	5,10	9,51	8,10	8,46	5,58	5,29

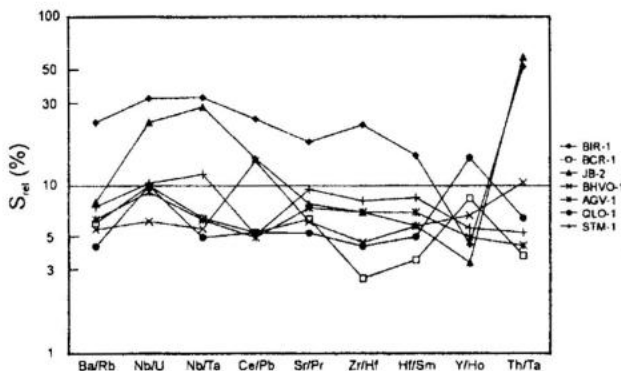


Рис. 3. Статистическая погрешность расчета элементных соотношений в стандартных образцах пород основного и среднего состава, проанализированных методом ICP-MS с разложением в микроволновой печи.

Для того, чтобы при интерпретации геохимических данных избежать неверных выводов вследствие аналитической ошибки, предлагается учитывать следующие факторы:

- концентрации элементов, входящих в соотношения;
- погрешность определения этих элементов;
- предел обнаружения для используемой методики.

### Выводы

В целом результаты определения большинства элементов в стандартных образцах для наших целей представляются вполне удовлетворительными. Метод удобно использовать при рутинном микроэлементном анализе пород основного и среднего состава. Разложение образцов под действием микроволнового излучения существенно уменьшает длительность пробоподготовки. Однако переход к градуировке по стандартным растворам, возможно, позволил бы улучшить правильность определения малых содержаний Zr, Nb, Ta, Pb, Th, так как в этом случае погрешность аттестованных характеристик не влияет на результат анализа.

### Литература

1. Кубракова И.В. Воздействие микроволнового излучения на физико-химические процессы в растворах и гетерогенных системах: использование в аналитической химии. // Журнал аналитической химии, 2000, т. 55, № 12, с. 1239–1249.
2. Рентгенофлуоресцентный анализ. / В.П.Афонин, Н.И.Комяк, В.П.Николаев, Р.И.Плотников – Новосибирск: Наука, 1991, 176 с.
3. A simple method for the precise determination of 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. Eggin S.M., Woodhead J.D., Kinsley L.P.J., Mortimer G.E., Sylvester P., McCulloch M.T., Hergt J.M., Handler M.R. // Chemical Geology, 1997, v. 134, p. 311–326.
4. Boumans P.W.J.M. Line interference, line selection, and true detection limit in inductively coupled plasma emission spectrometry. // Spectrochimica Acta, 1990, v. 45B, p. 1121–1138.
5. Govindaraju K. 1989 compilation of working values and sample description for 272 geostandards. // Geostand. Newsletter, 1989, v. 13, p. 1–113
6. ICP-MS analysis of basalt BIR-1 for trace elements. Xie Q., Jain J., Sun M., Kerrich R., Fan J. // Ibid, 1994, v. 18, p. 53–63.
7. McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth. // Chemical Geology, 1995, v. 120, p. 223–253.
8. Y/Ho ratios in the late cenozoic basalts from the Eastern Tuva, Russia: An ICP-MS study with enhanced data quality. Ivanov A.V., Rasskazov S.V., Chebykin E.P., Markova M.E., Saranina E.V. // Geostandards Newsletter, 2000, v. 24, p. 197–204.

*Е.И. Демонтерова., М.Н. Масловская*

### **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ В ОБРАЗЦАХ С ВЫСОКИМИ Rb/Sr ОТНОШЕНИЯМИ ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

*Институт земной коры СО РАН, Иркутск*

В работе предлагается модифицировать методику хроматографического выделения стронция с использованием смолы Sr.Spec (EiChroM Industries, II. USA) [6, 7] путем замены элюента со слабо концентрированной азотной кислоты на воду. Применение воды позволяет не только достигнуть более полного отделения кальция и бария от фракции стронция, но и избавиться от «хвостов» рубидия. Последнее является критическим при масс-спектрометрическом анализе образцов с высоким Rb/Sr отношением.

#### **Введение**

Благодаря радиоактивному распаду  $^{87}\text{Rb}$  в  $^{87}\text{Sr}$  изотопный состав стронция варьирует в природе. Rb-Sr изотопная система применяется как хронометрический метод, а изотопные отношения стронция широко используются как геохимический трассер при изучении магматических и осадочных пород. Изотопные отношения и абсолютные концентрации стронция измеряются по его микроколичеству, выделяемому на хроматографических колонках. Прежде всего для этого требуется отделение стронция от рубидия, поскольку эти два элемента имеют изобары с массовым числом 87. Кроме отделения Rb, требуется удаление породообразующих элементов, таких как K, Na и Ca, а также Ba. При масс-спектрометрических измерениях методом термальной ионизации два последних элемента существенно подавляют ионизацию Sr. Ca и Ba могут быть эффективно удалены в кислотной среде с помощью одноразовой анионообменной смолы типа Sr.Spec (EiChroM Industries, II. USA) [6, 7]. Более распространенная катионообменная смола Dowex AG 50W в кислотной среде не позволяет отделять Sr от Ca и Ba, требуя для этих целей органических реагентов и комплексообразующих соединений [3], что существенно усложняет процедуру выделения.

В методике [6, 7] в качестве элюента для стронция применяется разбавленная азотная кислота. При этом, как показывает опыт, во фракции стронция может оставаться незначительный «хвост» рубидия. Для образцов с относительно невысокими Rb/Sr отношениями это не является проблемой, так как рубидий в отсутствие кальция выгорает при малых накалах катода до начала ионизации стронция. В случае пропускания через колонку образца с высокими Rb/Sr отношениями, например биотита, может возникать проблема существенного загрязнения рубидием стронциевой фракции. В этой работе предлагается модифицированная методика с использованием смолы Sr.Spec и воды в качестве элюента для стронция.

## Методическая часть

Смола Sr.Spec приобретена в европейском представительстве компании ElChroM Industries (США). Размер частиц 50–100 мкм. Использовались маленькие полипропиленовые колонки (5×0,5 см) фирмы Vel (Бельгия) с тефлоновым фильтром на выходе. Каждая колонка готовилась к работе путем загрузки 83 мг смолы с добавлением 2М HNO<sub>3</sub>. Все используемые кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub>, HF) соответствовали особо чистым реагентам согласно каталогу и были дополнительно дважды очищены путем дистилляции в перегонных аппаратах из фторопласта. Вода очищалась с помощью системы Milli-Q (Millipore). Анализировались валовые пробы базальтов с Rb/Sr отношениями на уровне 0,02 и мономинеральные фракции биотитов с Rb/Sr отношениями в интервале от 20 до 183.

Пробы разлагались по стандартной схеме концентрированными кислотами (HF и смеси HCl-HNO<sub>3</sub>) в посуде из фторопласта. После разложения и выпаривания пробы переводились в азотнокислую форму путем растворения в 2 мл 2М HNO<sub>3</sub> и загружались в приготовленную колонку. Колонка с загруженной пробой промывалась последовательно дважды 0,5 мл 2М HNO<sub>3</sub>, 3 мл 7М HNO<sub>3</sub> и 0,5 мл 3М HNO<sub>3</sub>. Фракция стронция отбиралась в последующих 0,5 мл 0,05М HNO<sub>3</sub> и 2 мл H<sub>2</sub>O. В случае биотитов отобранная стронциевая фракция выпаривалась, растворялась в 2 мл 2М HNO<sub>3</sub> и вторично пропусклась через колонку, которая предварительно очищалась 10 мл 2М HNO<sub>3</sub> и 10 мл 7М HNO<sub>3</sub>.

Концентрации Sr, Rb и других микроэлементов в ряде фракций анализировались на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой PlasmaQuad II+ при стандартных режимах измерений. Для контроля за дрейфом прибора в каждую пробу перед измерением добавлялось известное количество внутренних элементных стандартов индия и висмута. Пересчет на концентрации проводился по внешним стандартам. Чистота выхода стронция также контролировалась качественно при измерениях на масс-спектрометре Finnigan MAT-262. Оба прибора используются в рамках работы Центров коллективного пользования на базе Лимнологического института СО РАН и Института земной коры СО РАН, соответственно.

## Полученные результаты и дискуссия

Впервые вода как элюент для стронция была предложена Ховитцем с соавторами [4]. Однако во всех последующих работах со смолой типа Sr.Spec использовалась 0,05М HNO<sub>3</sub> [6, 7]. Недавно для большей эффективности было предложено нагревать элюент до 50°C [5]. В настоящей работе показывается большая эффективность использования воды в качестве элюента в сравнении с разбавленной азотной кислотой.

Качество выхода стронция при использовании воды в виде элюента можно видеть из данных (табл. 1), полученных по базальту западного бор-

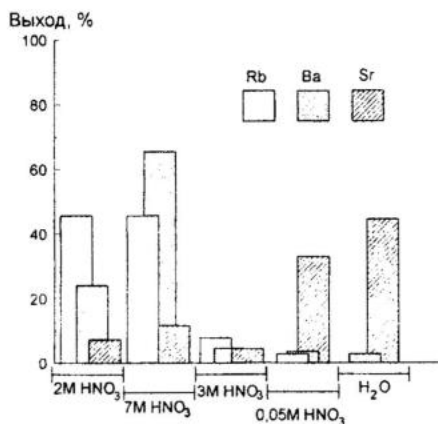
та оз. Хубсугул (Монголия). Стронциевая фракция, выделенная с помощью воды, характеризуется полным отсутствием рубидия и меньшим количеством бария по сравнению с фракцией стронция, выделенной с использованием 0,05М HNO<sub>3</sub> (рис. 1). В работах [4, 7] используя смолу Sr.Срес указывается, что использование 7М и 3М HNO<sub>3</sub> позволяет эффективно избавиться от Ва. Действительно около 70% Ва выходит при промывке 7М HNO<sub>3</sub>, но порядка 2-3% его все-таки имеется в каждой фракции Sr. Подобное «загрязнение» отмечается и другими исследователями [7]. В то же время при измерениях изотопных отношений на масс-спектрометре с термальной ионизацией видимых пиков Ва и Rb, а также Са не наблюдается. Возможно эти элементы, если присутствуют в следовых количествах, отжигаются уже при низких накалах катода. Следует отметить, что визуальный контроль при измерении проб с высоким содержанием кальция (например травертинов) также показывает полное отделение Sr от Са в выделенных фракциях (данные авторов).

Таблица 1

**Количество Ва, Sr и Rb (мкг) в различных фракциях, полученных при хроматографическом анализе на колонке со смолой Sr.Срес. Образец базальта западного побережья оз. Хубсугул**

№ п/п	Фракция	Ba	Sr	Rb
1	1ml 2M HNO <sub>3</sub>	170	75	6,5
2	3ml 7M HNO <sub>3</sub>	468	123	6,5
3	1ml 3M HNO <sub>3</sub>	32	47	1
4	1ml 0,05M HNO <sub>3</sub>	26	360	0,33
5	1ml H <sub>2</sub> O	15	487	Не обн.

*Примечание:* измерения выполнены на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой PlasmaQuad II+.



*Рис. 1.* Гистограмма выделения Ва, Rb и Sr из колонки, содержащей 83 мгр смолы Sr. Срес. Фракция 7М HNO<sub>3</sub> по объему превышает остальные фракции в три раза.

Смола Sr.Spec обладает эффектом памяти на стронций и поэтому не рекомендуется для вторичного использования [5–8]. В нашей работе Sr.Spec используется дважды для пропуска одного и того же образца, что позволяет пренебречь подобным свойством смолы.

Предлагаемая в этой работе методика применялась для выделения стронция из десятка биотитов палеозойских и мезозойских гранитоидов Восточного Саяна (Южная Сибирь) и Амуро-Зейской впадины (Дальний Восток) для целей Rb-Sr датирования [1, 2]. Rb/Sr отношения в этих биотитах находились в интервале от 20 до 183. При масс-спектрометрических измерениях пики в диапазоне масс Ca, Ba и Rb не были зафиксированы, что показывает полное отделение стронциевой фракции от этих элементов. Учитывая, что достаточное отделение этих элементов от стронция было зафиксировано и в базальтовых породах с гораздо более низкими Rb/Sr отношениями (см. табл. 1, рис. 1), предлагаемая методика оказывается подходящей практически для всех типов геологических образцов.

При комплексном использовании смол Sr.Spec и TRU Spec возможно выделение стронция и редких земель из одной навески [7]. Для снижения расхода смолы и соответственно стоимости одного определения в работе японских исследователей [5] предложена методика с применением в виде колонок наконечников для микродозиметров (1–200  $\mu\text{l}$ ), объем смолы в которых занимает 50  $\mu\text{l}$ . При этом резко снижается расход кислот. Подобный подход позволяет значительно снизить навеску исследуемой пробы, что также позволяет перейти к анализу микронавесок минералов и редких образцов.

## Выводы

Методика со смолой Sr.Spec экспрессна и проста в использовании. Наряду с качественным отделением Sr от Rb, достигается практически полное удаление Ca и Ba. Преимуществом методики является малый расход кислот, существенно снижающий фоновые загрязнения. Широко применяемая в России методика выделения Sr на катионите Dowex AG 50W трудоемка, использует колонки большого объема и требует значительных затрат времени при выделении нужных элементов. На данный момент смола, рассматриваемая в этой работе, более эффективна в своем применении.

Работа была выполнена в лаборатории изотопии и геохронологии Института земной коры СО РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по конкурсу МАС (проект № 02-05-06147 для проекта 01-05-65005), а также по молодежному конкурсу РАН (проект № 335).

Авторы благодарят М.Е.Маркову и В.И.Ложкина за измерение фракций методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и А.В.Иванова за обсуждение полученных результатов.

## Литература

1. Иванов А.В., Рассказов С.В., Масловская М.Н. и др. Раннеюрский возраст и средне-позднеюрское тектоническое экспонирование гранитоидов фундамента Амуро-Зейской впадины: Rb-Sr и K-Ar изотопные данные. // Тихоокеанская геология, 2002, № 12.
2. Рассказов С.В., Скопинцев В.Г., Масловская М.Н. и др. Rb-Sr изотопная систематика и микроэлементный состав гранитоидов Гарганской и Окинской зон Восточного Саяна. // Эволюция эндогенных режимов Центрально-Азиатского складчатого пояса. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 2001, с. 88–110.
3. Brick J.L. Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: application to Rb-Sr chronology. // Chem. Geol., 1986, v. 56, p. 73–83.
4. Horwitz E.P., Chiarizia R., Dietz M.L. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin. // Solvent extraction and ion exchange, 1992, v. 10(2), p. 313–336.
5. Misawa K., Yamazaki F., Ihira N. and Nakamura N. Separation of earth elements and strontium from chondritic meteorites by miniaturized extraction chromatography for elemental and isotopic analyses. // Geochemical Journal, 2000, v. 34, p. 11–21.
6. Pin C. and Bassin C. Evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic method for isotopic analysis in geological materials // Analyt. Chim. Acta, 1992, v. 269, p. 249–255.
7. Pin C., Briot D., Bassin C., Poitrasson F. Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. // Analyt. Chim. Acta, 1994, v. 298, p. 209–217.
8. Pin C., Zalduogui J.F.S. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. // Analyt. Chim. Acta, 1997, v. 339, p. 79–89.

*Е. П. Серебрянский*

## **ОЦЕНКА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СТАТУСА ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ИСП-АЭС**

*АНО «Центр Биотической Медицины», Москва*

Усовершенствована методика разложения волос для анализа атомно-эмиссионным спектральным методом с индуктивно связанной плазмой.

Комплексные санитарно-экологические исследования имеют целью выявление воздействия различных химических факторов на здоровье популяции. В числе этих факторов – антропогенные виды воздействия на среду обитания и природнообусловленные дефициты или избытки элементов и соединений в среде. Антропогенное воздействие на здоровье человека часто характеризуется изменением концентраций элементов в биологических субстратах человека, оказывающих общетоксический и различные специфические эффекты и нарушающих естественный обмен макро- и микроэлементов. Дефицит и избыток поступления многих жизненно важных элементов в организм из окружающей среды может существенно повышать риск развития многих экологозависимых заболеваний. Комплексное воздействие этих и социально-экономических факторов ведет к снижению способности организма к адаптации и, как следствие, к ухудшению здоровья населения. В свою очередь, на популяционном уровне это является причиной ухудшения демографических показателей состояния населения в целом.

В условиях сложной социально-экономической и экологической ситуации в крупных городах и промышленных центрах актуальным становится решение комплекса экологических, химико-аналитических и медицинских задач, связанных с исследованием вклада микроэлементов из разных источников, с коррекцией микроэлементного обмена. Перед экологами и химиками-аналитиками стоит задача обеспечения мониторинга почв, вод, атмосферы, с одной стороны, и микроэлементного анализа пищевых продуктов и биологических субстратов человека, с другой. То есть требуется обеспечение большим количеством достоверных и экономически оправдываемых анализов на широкий круг элементов. Для этой цели используется ряд инструментальных методов анализа элементного состава. В связи с прогрессом в аналитическом приборостроении практически каждая лаборатория осваивая новые приборы вынуждена адаптировать уже имеющиеся методики для решения конкретных задач, видоизменять их и создавать новые. Оптимизация операций пробоподготовки, процесса анализа образцов и контроля качества является необходимым условием для обеспечения стабильной работы лабораторий с высокой нагрузкой (свыше 25000 элементопределений в месяц).

Для проведения работ по определению микроэлементов в различных биосубстратах на базе АНО «ЦБМ» создана испытательная химико-аналитическая лаборатория.

Основной испытуемый материал лаборатории – волосы пациентов. В последнее время исследование волос привлекает все большее внимание для выявления состояния обмена микроэлементов в организме и токсического воздействия отдельных токсичных металлов [1]. Показано, что содержание микроэлементов в волосах отражает микроэлементный статус организма в целом и пробы волос являются интегральным показателем минерального обмена [2]. Среди преимуществ волос как биохимического индикатора и материала для анализа следует отметить следующие:

- простота отбора и хранения материала;
- высокие по сравнению с другими биосубстратами (кровь, моча) концентрации микроэлементов;
- сочетание в волосах экскреторной (выделительной) и аккумулирующей функций, это дает возможность ретроспективного анализа и прогноза микроэлементного баланса во времени;

Из недостатков важно отметить следующие:

- на элементный состав волос могут оказывать влияние биологические факторы — пол, возраст, естественный цвет и др.;
- волосы имеют большую биологическую вариабельность;
- промывка и обезжиривание волос перед анализом может внести изменения в первоначальный элементный состав.

Простота отбора и хранения волос открывает перспективу контроля динамики элементного гомеостаза человека в долгосрочном периоде. В комплексе с мониторингом среды обитания такие исследования способны выявлять пути поступления микроэлементов в организм и сделать вклад в понимание процессов круговорота элементов в биосфере.

*Описание методики анализа.* Для анализа методом ИСП-АЭС необходимо перевести навеску предварительно обезжиренных волос в раствор. Существующие методики подготовки волос к анализу предполагают мокрое озоление с использованием смеси кислот – азотная с хлорной, азотная с соляной, азотная с серной – при нагревании в открытых сосудах или под давлением [4]. Разработанная нами упрощенная методика предполагает использование для перевода волос в раствор обработку только концентрированной азотной кислотой при нагревании в открытых сосудах.

Приборы и материалы: весы аналитические 2-го класса, фторопластовые пробирки вместимостью 20 мл, термоблок, обеспечивающий нагрев и поддержание температуры в интервале 40–120°C, ацетон осч., азотная кислота осч., пипетка-дозатор переменного объема с одноразовыми накопниками на 200–1000 мкл, пластиковые одноразовые пробирки, пленка полимерная герметизирующая, пинцет, ножницы, фильтровальная бумага.

*Описание методики разложения.* Достаточное количество волос (100–200 мг) обезжиривается промывкой в ацетоне и высушивается на воздухе. Навеска неизмельченных волос (локон) переносится во фторопластовую пробирку. В пробу добавляется 1 мл азотной кислоты, пробирки накрываются пленкой и переносятся в термоблок, нагретый до температуры 115°C. Измельчение волос не требуется, так как капли конденси-

рующей на стенках азотной кислоты смывают и эффективно растворяют все остатки волос. Время разложения составляет 1 час, разложенная проба представляет собой прозрачный раствор желтого цвета. После разложения пробы количественно переносятся в градуированные одноразовые пробирки и доводятся до конечного объема 10 мл деионизованной водой. На всех стадиях разложения проб ведется холостой опыт. В процессе разработки методики нами было замечено, что небольшая часть фторопластовых пробирок после разложения содержит следы неокисленного органического вещества в виде застывших белых жироподобных капель на дне пробирок. Эти остатки легко удаляются при механической чистке с моющим раствором и медленно растворяются при нагревании с азотной кислотой. Для контроля полноты разложения и перевода в раствор микроэлементов серия таких осадков после смыва пробы была подвергнута повторному нагреванию с азотной кислотой в термоблоке при температуре 120°C до полного растворения (3–4 часа). Сопоставление результатов анализа самих образцов и контрольных смывов свидетельствует о практически полном переводе в раствор большей части макро- и микроэлементов в процессе разложения (табл. 1).

Таблица 1

Извлечение макро- и микроэлементов при разложении волос<sup>1</sup>

Элемент	Контрольный образец № 1, мкг/г			Контрольный образец № 2, мкг/г			Контрольный образец № 3, мкг/г		
	Содержание в образце	Состав жироподобных капель	Коэффициент извлечения, %	Содержание в образце	Состав жироподобных капель	Коэффициент извлечения, %	Содержание в образце	Состав жироподобных капель	Коэффициент извлечения, %
Zn	170,7	0,08	100	196,2	0	100	186,2	0,04	100
P	156,8	2,1	99	145	2,5	98	133	1,5	99
Pb	0,89	0	100	1,68	0	100	0,18	0	100
Ni	0,13	0	100	0,86	0,01	99	0,09	0	100
Fe	8,58	0	100	27,9	0,44	98	11,1	0,3	97
Si	8,84	0,04	100	11,68	0	100	7,57	0	100
Mn	3,27	0	100	0,65	0	100	1,4	0	100
Cr	0,26	0	100	1,81	0	100	0,41	0	100
Mg	116,4	0,17	100	42,8	0	100	80,9	0	100
Cu	10,27	0	100	8,5	0	100	7,8	0	100
Al	14,3	0,16	99	5,4	0	100	1,8	0	100
Sr	6,3	0,01	100	1,49	0	100	3,2	0	100
Ca	1438	4,16	100	468,5	0	100	959,4	0	100
Na	120,4	0	100	251	0	100	40,2	0	100
Li	0,01	0	100	0,01	0	100	0,01	0	100
K	32,9	0	100	136,6	0	100	37,6	0	100

<sup>1</sup> Состав жироподобных капель рассчитан на массу исходной навески образца.

Контроль за систематическими и случайными погрешностями в ходе анализа осуществляется путем периодических определений микроэлементов в стандартном образце сравнения GBW09101, человеческие волосы, КНР. В табл. 2 приведен пример результатов анализа образца GBW09101 за 31.01.02 в сопоставлении с паспортными данными для этого образца. За исключением результатов для Ni и Cr все полученные нами цифры лежат в пределах  $\pm 3\sigma$  паспортного значения.

Таблица 2

**Сравнение результатов анализа стандартного образца GBW09101 с аттестованными значениями**

GBW09101	Паспорт	Измерение
As	0,59±0,07	0,52±0,37
Se	0,58±0,05	0,58±0,85
Zn	189±8	179,7±9,8
Cd	0,095±0,012	0,087±0,02
Pb	7,2±0,7	8,13±0,35
Ni	3,17±0,4	2,38±0,06
Co	0,135±0,008	0,149±0,020
Fe	71,2±6,6	66,1±2,7
Mn	2,94±0,2	2,45±0,10
Cr	4,77±0,38	2,65±0,10
Mg	105±6	94,1±3,6
Cu	23±1,4	21,8±0,8
Al	13,3±2,3	14,6±1,6
Ca	1090±72	942±53
Na	266±12	247±12

Для калибровки прибора перед началом анализа используются рабочие стандартные растворы, содержащие анализируемые микроэлементы в известных концентрациях. Рабочие стандарты готовятся путем разбавления опорных стандартных мультиэлементных растворов. Опорные стандарты, в свою очередь, готовятся путем смешения одноэлементных стандартных сертифицированных растворов. При смешении учитываются матрицы исходных растворов для исключения соосаждения и сорбции элементов. Пропорции и концентрации элементов в опорных растворах подбираются таким образом, чтобы после разбавления в 20–50 раз получались концентрации одного порядка с верхними пределами концентраций в волосах [1, 2], разложенных по нашей методике (навеска 0,1 г на 10 мл). Приготовление рабочих стандартов состоит в доведении аликвоты опорного раствора до требуемого объема разбавленной азотной кислотой. Приготовленные в объеме 10–50 мл рабочие стандарты хранятся в пластиковых контейнерах и пробирках и используются в течение 1–5 рабочих дней. Полученные концентрации рассчитываются и вводятся в программный па-

кет управления прибором. Во все рабочие стандарты, образцы, контрольные и холостые пробы вводится внутренний стандарт – раствор азотно-кислого индия. Внутренняя стандартизация служит для коррекции погрешности доведения растворов до конечного объема и снятия матричных влияний при переходе от чистых растворов (холостые и стандарты) к образцам, содержащим большое количество растворенной органики.

Анализ образцов проводится на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Optima 2000 DV производства PerkinElmer Co. Прибор имеет оптическую схему последовательного эшелле-монохроматора с полупроводниковым детектором. Настройка на длины волн осуществляется автоматически по эталонному спектру неоновой лампы, включенной в оптическую схему. Генератор плазмы твердотельный, частота 40 МГц, со свободной генерацией. Типичные установки аналитических параметров, применяемые нами, перечислены ниже. Высокая, по сравнению со стандартной, подводимая мощность способствует деструкции органической матрицы впыляемых аэрозолей и обеспечивает меньший отклик в колебаниях интенсивности эмиссии при флуктуациях в плазме, повышая таким образом точность анализа [5].

#### Условия анализа:

Подводимая мощность.....	1486 Вт
Охлаждающий поток.....	15 л/мин
Вспомогательный поток.....	0,2 л/мин
Несущий поток.....	0,85 л/мин
Скорость подачи образца....	1,5 мл/мин
Обзор.....	Аксиальный для всех элементов
Экспозиция.....	Автовыбор для всех элементов в интервале от 0,1 до 2 сек
Количество реплик.....	2, для контроля адекватной работы прибора
Спектральная коррекция фона.....	Алгоритм мультиспектральной фильтрации (MSF) в составе пакета WinLab32

Для измерения используются линии, наиболее предпочтительные по совокупности характеристик – интенсивность, свобода от спектральных наложений, отношение сигнал/шум, предел обнаружения, концентрация, эквивалентная фону (КЭФ), табл. 3. При отладке метода проводятся измерения по 3–5 линиям на элемент, затем среди них выбирается единственная для постоянной работы. Точность определения значимых концентраций для всех элементов контролируется в отдельных экспериментах путем анализа стандартных мультиэлементных растворов, холостых растворов и КЭФ по восьми репликам. Для всех определяемых нами элементов точность лежит в пределах от 0,5 до 4%. Пределы обнаружения метода рассчитаны по стандартной методике [3], как  $3 \times \sigma_{\text{фона}} \times \text{КЭФ}$ , где 3 – значение распределения Стьюдента для 98%-ого доверительного интервала и семи степеней свободы (восемь циклов чтения) (ссылка),  $\sigma_{\text{фона}}$  – относи-

тельное стандартное отклонение фона, выраженное в долях единицы. В табл. 3 приведены результаты расчета пределов обнаружения в один из дней марта 2002 г.

Таблица 3

**Аналитические линии и пример расчета  
главных аналитических параметров на 11 января 2002 г.**

	Реально достижимые пределы обнаружения метода, мкг/л	Пределы обнаружения метода (мкг/г), рассчитанные на концентра- ции в твердом теле (волосах), навес- ка 100 мг, конечный объем 10 мл
As 193.696	60	0,6
Hg 194.168	3,6	0,036
Se 203.985	40	0,4
Zn 206.200	0,8	0,008
P 213.617	14	0,014
Cd 214.440	0,6	0,006
Pb 220.353	4	0,04
Ni 221.648	1,8	0,018
Co 230.786	1,8	0,018
Be 234.861	0,15	0,0015
Fe 238.204	1,4	0,014
Si 251.611	2,8	0,028
Mn 257.610	0,1	0,001
Cr 267.716	0,1	0,001
Mg 279.077	4,2	0,042
Mo 281.616	1,3	0,013
Cu 327.393	0,5	0,005
Ti 334.940	0,1	0,001
Al 396.153	0,8	0,008
Sr 421.552	0,01	0,0001
Ca 422.673	0,9	0,009
Na 589.592	10	0,1
Li 670.784	0,15	0,0015
K 766.490	0,5	0,005

**Выводы**

Нами усовершенствована методика разложения волос для анализа атомно-эмиссионным спектральным методом с индуктивно связанной плазмой. Усовершенствования касаются выбора используемых реактивов, времени разложения и коррекции матричных эффектов при анализе. Как показывает наш опыт, применение данного подхода позволяет сократить время между получением образца в распоряжение химика-аналитика и выда-

чей обработанных результатов при микроэлементных исследованиях волос на высокопроизводительном оборудовании для ИСП-АЭС анализа.

### **Литература**

1. Скальный А.В. Микроэлементозы человека: гигиеническая диагностика и коррекция. // Микроэлементы в медицине. – 2000, т. 1, с. 2–8.
2. Скальный А.В. Диагностика и профилактика микроэлементозов с учетом результатов медико-экологической экспертизы. // В.Г.Маймулов, С.В.Нагорный, А.В.Шабров. Основы системного анализа в эколого-гигиенических исследованиях. – СПб.: СПб ГМА им. И.И.Мечникова, 2000, с. 175–200.
3. *Barnard T.W., Ivaldi J.C., Lundberg P.L., and Yates D.A.* Limits of detection. – PerkinElmer Corp., 1993.
4. *McKenzie H.A., Smythe L.E.* Quantitative trace analysis of biological materials, Elsevier, Amsterdam, 1988.
5. Romero X., Poussel E., Mermet J.M. Spec. Acta, Part B 52, 1997, pp. 487–493.

*Н.Н.Брюханова, И.С.Ломоносов, В.Л.Таусон,  
Ю.П.Трошин, Т.Е.Афонина, В.И.Ложкин,  
Г.П.Сандимирова, К.Е.Кузнецов*

**УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ МЕТОДИКА  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТЯХ  
(ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О МИКРОЭЛЕМЕНТНОМ  
СОСТАВЕ НЕФТИ ОЗ. БАЙКАЛ)**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Усовершенствована методика подготовки проб сырой нефти с последующим определением ее состава методом ICP-MS. С этой целью был проведен ряд экспериментов по разложению байкальской нефти и проведена экспериментальная работа по подбору условий ее разложения, выбора реакционного контейнера и другие исследования. В результате экспериментов изменены условия разложения нефти, которые приблизились к оптимальным для дальнейшего изучения ее микроэлементного состава. Методика основана на разложении органической матрицы нефти окислителем в герметичных условиях.

**Введение**

При определении микроэлементного состава нефтей важное значение имеют химические элементы, которые в больших содержаниях являются экологически вредными или могут быть извлечены при комплексной переработке и утилизации нефтяного сырья. Отдельные элементы или их отношения используются для геохимической характеристики углеводородного топлива, а также изучения источника путей миграции нефти и определения ее возраста. Изучению микроэлементов нефтей посвящено много работ, количество изучавшихся элементов было различным, поскольку всецело зависит от методов подготовки проб и анализа.

К настоящему времени большая часть накопленных данных по содержанию химических элементов в нефтях, была получена при использовании различных типов концентрирования (озоление, сорбция) нефтей с последующим спектральным анализом минеральной составляющей. Однако при сжигании нефти неизбежна потеря части элементов, связанных с ее летучими фракциями, и как следствие – искажение получаемых результатов. Кроме того, для получения золы требуются большие количества нефти [1, 8].

Наиболее надежные результаты дают методы с использованием нейтронно-активационного анализа, позволяющего анализировать жидкий материал без предварительной минерализации. Нейтронно-активационный метод анализа характеризуется высокой чувствительностью ( $n \cdot 10^{-9}\%$ ), которая для многих элементов превышает чувствительность спектрального анализа и позволяет определять микроэлементы из маленькой навески (0,5 г) [2, 14]. Недостатками этого метода является ограниченность определяемых элементов (10–20), применение специального дорогостоящего оборудования и относительно низкая воспроизводимость.

Перспективной для определения широкого круга микроэлементов в нефтях с минимальными пределами обнаружения ( $p \cdot 10^{-8}\%$ ) является методика разложения нефти в герметичных условиях с последующим определением микроэлементов методом эмиссионной масс-спектрометрии с возбуждением в индуктивно связанной плазме (ICP-MS), предложенная С.А.Вешевым и др. [3]. На основе этой работы в Институте геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН разработана усовершенствованная методика пробоподготовки и определения микроэлементов в нефтях на ICP-MS с предварительным разложением в автоклаве при температуре 200°C и давлении 800 атмосфер и впервые дана характеристика микроэлементного состава байкальской нефти.

### ***Краткая характеристика территории, ее геологического строения и нефтегазопроявлений***

Байкал – самое глубокое (1637 м) и древнейшее озеро на планете, занимает центральную часть активной континентальной рифтовой системы – Байкальской рифтовой зоны (БРЗ) протяженностью более 2000 км. В целом БРЗ представляет собой гигантский раздвиг, состоящий из системы грабенообразных впадин. Величина только Байкальского раздвига оценивается цифрой порядка 10–15 км, при максимуме 25 км в Южной котловине [6], где в районе дельты р. Селенги выявлено большое количество проявлений нефти и выходов метановых газов. Большая часть разломов на Байкале функционирует в настоящее время и относится к категории активных, с которыми связаны сейсмические явления, повышенный конвективный (гидротермальный) тепловой поток и нефтегазопроявления. Непосредственно сама Байкальская рифтовая впадина является гигантской тектонической депрессией протяженностью 700 км при максимальной ширине в 100 км и средней 40–50 км. По последним данным [6] рифтогенез и соответственно формирование байкальских бассейнов началось с конца мела (70 млн. лет), при этом археобайкальские бассейны в контуре Байкальской впадины формировались на протяжении 70–27 млн. лет. Крупное озеро глубиной несколько сотен метров во впадинах раннеорогенного рифтового этапа (27–10(17?) млн. лет) образовало Южный и Северный Байкал. Современный Байкал как ультраглубоководное озеро со стоком вод через р. Ангару существует 0,5(?) млн. лет.

Первые сведения о нефти на Байкале относятся к концу XVII века, когда начиналось освоение Прибайкалья русскими землепроходцами. Во второй половине XVIII века в работах И.Г.Георги, а позднее И.Гмелина, П.С.Палласа и других описываются находки «морского воска» или «байкерита» – липкого черного вещества, выбрасываемого на берег в разных местах восточного побережья озера. Первое обследование района с проходкой шурфов, канав и скважин было проведено В.Д.Рязановым в 1902–1909 гг. [10]. Бурением со льда (на глубине 360 м) им были вскрыты неглубоко залегающие слои, пропитанные нефтью, а также в Селенгинском

районе – сплошные слои озокерита, общей мощностью до 4,5 м. Позднее исследованию байкальских нефтепроявлений были посвящены работы Г.Е.Рябухина [9]. В процессе этих исследований установлено, что северо-восточнее р. Селенги между участком Ключи – Стволовая и м. Толстым, на протяжении 14 км в оз. Байкал на различном расстоянии от берега намечаются две линии выходов нефти и газа, которые связываются с бросовыми нарушениями. По его мнению ежегодно на Байкале выделяется около 300 т нефти и 10000 кубометров газа.

В 50-е годы под руководством В.В.Самсонова [11] проводилось изучение нефтегазоносности Селенгинской депрессии с применением глубокого бурения. При бурении на больших глубинах, достигавших 3000 м, неоднократно встречались пленки нефти, растворенный и спонтанный газ, однако скоплений промышленного значения найдено не было. В.В.Самсоновым составлен разрез по профилю напротив дер. Ключи – Стволовая (рис. 1). В скв. 23, заложной висячей висячем боку сброса, густая вязкая нефть была обнаружена вдоль плоскости несогласия между докембрийскими гнейсами и палеогеновыми терригенными отложениями (148,5 м) и в горизонте песчаника (54,8–63,7 м). На профиле (см. рис. 1) показан выход нефти, всплывающей в оз. Байкал в 300 м от берега, который использовался в качестве анализируемого материала в данной работе.

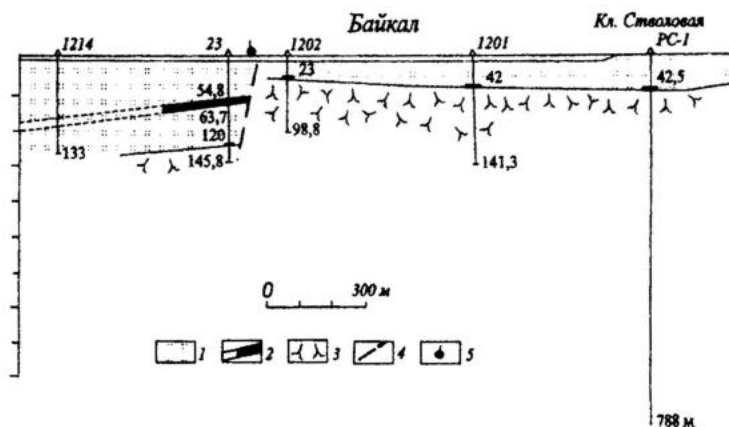


Рис. 1. Профильный разрез района дер. Ключи – Стволовая [12].

1 – третичные отложения, 2 – пласт, содержащий нефть, 3 – трещиноватые гнейсы с признаками нефти, 4 – линия сброса, 5 – выход нефти.

### Характер проб и исследованной среды

В качестве анализируемого материала нами использована нефть, всплывающая на восточном побережье Байкала в 300 м от берега против устья р. Стволовая. Необходимо отметить, что восточное побережье Байкала на участке от дельты р. Селенги на юге до устья Баргузинского залива на северо-востоке – это район наиболее значительных и

известных нефтегазопроявлений. Выходы нефти контролируются крупным сбросом северо-восточного простирания, ограничивающим с востока глубокий прогиб, заполненный толщей древнебайкальских осадочных отложений мощностью 3–5 км, и современную впадину Среднего Байкала. Наиболее крупные нефтепроявления находятся на пересечении этого сброса с поперечными разломами [5].

В процессе исследований этого района нами неоднократно наблюдались выходы нефти. Анализ хромато-масс-спектрометрии показал, что в нефти в следовых количествах обнаруживаются низкомолекулярные *n*-алканы, в высокомолекулярной области спектра *n*-алканы представлены гопанами C<sub>29</sub>–C<sub>33</sub>, максимум приходится на C<sub>30</sub>. (анализ выполнен одним из авторов работы Т.Е.Афониной на хромато-масс-спектрометре LKB 2091/151, Швеция). Следует отметить, что нефть, всплывающая в районе р. Стволовая, очень густая и плохо растворима в воде. Анализ воды в месте всплывания нефти, выполненный сразу после отбора проб на ИК-спектрофотометре, показал, что ее водорастворимая часть составляет всего 10%. Групповой состав нефти характеризуется следующими соотношениями компонентов: метано-нафтеновые углеводороды (УВ) – 10%; «легкие» моноароматические УВ – 2%; «средние» биароматические УВ – 4,5%; «тяжелые» полиароматические УВ – 2%; смолистые – 4%; асфальтеновые компоненты – 78%. Нефть обогащена легким изотопом <sup>13</sup>C=–27,8‰. Элементный состав нефти С=87,98; Н=11,74; О+Н+S=0,28%.

Содержания растворенных УВС и УВ в водной толще из этого района колебались в значительных пределах. Высокое количество УВС и УВ обнаруживалось в глубинных слоях воды, причем на некоторых станциях это содержание оставалось постоянным на протяжении нескольких лет, что дало возможность судить о длительных миграционных потоках УВ в донные осадки, а затем в водную толщу. Концентрации УВС и УВ возрастали у поверхности воды, а на некоторых станциях увеличение концентраций происходило на глубинах, что указывало также на миграционную активность УВ. Концентрации УВС и УВ в донных осадках в среднем в 4,5 раза, а по отдельным пробам более чем на порядок были выше. Максимальные концентрации составляли 96–200·10<sup>–4</sup>%. УВ, определяемые после сорбции полярной части, составляли в единичных случаях 168·10<sup>–4</sup> вес. %, а в большинстве – 49–20·10<sup>–4</sup> вес. %.

Донные осадки обогащены газами углеводородного состава, присутствует метан. Из жидких УВ обнаружены *n*-C<sub>6</sub>–*n*-C<sub>9</sub>. Соотношение низкомолекулярных *n*-алканов распределено следующим образом: *n*-C<sub>8</sub> (октан) – 91,27%; *n*-C<sub>9</sub> (нонан) – 7,49%.

Помимо особенностей, связанных с поступлением УВС, восточное побережье отличается по другим геохимическим показателям. По результатам гидрохимического анализа, проведенного в 1987 и 1989 гг., минерализация воды у дна была в 1,5 раза выше, чем в поверхностном слое. Обращает на себя внимание высокое содержание кислорода, его концентрация достигала 13,9 мг/л на станциях с глубиной 70–150 м. Также наб-

людилось повышенное содержание азота. Высокое содержание кислорода и азота не является необычным, так как кислородсодержащие и азотсодержащие газы характерны для БРЗ, и их высокие концентрации отмечены В.В.Самсоновым [11] при бурении глубоких скважин под центральной частью дельты р. Селенга. В донных осадках повышено содержание элементной серы, а в местах, близких к выходу нефти, ее содержание на порядок выше.

### **Методы анализа и обработки проб**

Новые возможности определения широкого круга химических элементов в нефтях с пределом обнаружения  $p \cdot 10^{-8}\%$  дает метод эмиссионной масс-спектрометрии с возбуждением в индуктивно связанной плазме (ICP-MS). Нами усовершенствована методика подготовки проб сырой нефти с последующим определением состава методом ICP-MS, предложенная С.А.Вешевым [3]. С этой целью были проведены эксперименты по разложению байкальской нефти и по подбору условий ее разложения, а также выбора реакционного контейнера. В результате изменены условия разложения нефти, которые приблизились к оптимальным для дальнейшего изучения ее микроэлементного состава. Методика основана на разложении органической матрицы нефти окислителем в герметичных условиях. К образцу нефти весом 0,3–0,4 гр., помещенному в реакционный контейнер – золотую пробирку, добавлялось 3–4 мл концентрированной азотной кислоты, полученной бидистилляцией реактива марки «осч». Реакционный контейнер заваривали графитовым электродом и помещали в автоклав с просверленным обтюратором, который подсоединяли к системе внешней поддержки давления. Разложение велось при температуре 200°C и давлении 800 атмосфер в течение трех суток. Полученный экстракт извлекался и упаривался до влажных солей, затем растворялся в 25 мл 2%  $\text{HNO}_3$ .

Анализы выполнялись на масс-спектрометре PQ-2. Среднеквадратичная ошибка воспроизводимости элементов, оцененная по результатам параллельных определений, составила  $\pm 30\%$ . Применяемая нами методика кроме того позволяет производить отбор газовой фазы после разложения нефти и ее анализ с помощью газовой хроматографии и других методов, т. е. дает возможность полностью избежать потерь, которые присутствуют при разложении в обычных аналитических автоклавах.

Полученные данные микроэлементного состава (41 элемент) байкальской нефти приведены в табл. 1.

Рассеянные элементы попадают в нефть из вмещающих пород в месте ее генерации во время миграции или нахождения в коллекторе. В частности, установлено, что ванадий и никель генетически связаны с нефтью, так как они образуют комплексы с органическими соединениями в материнских породах. При этом показано, что комплексы с ванадием менее устойчивы, чем комплексы с никелем. Поэтому значения отношения содержания никель к ванадию растут с увеличением возраста нефтей [13].

Таблица 1

## Средние концентрации элементов (%) в нефти оз. Байкал и нефтяных залежах Балтийской нефтяной области

Элемент	Порядок содержания	оз. Байкал	Балтийская нефтеносная область [3]
Fe	10 <sup>-4</sup>	568,0	2,8
Pt	10 <sup>-4</sup>	137,0	—
Zn	10 <sup>-4</sup>	115,0	0,9
Ca	10 <sup>-4</sup>	83,0	3,3
Cu	10 <sup>-4</sup>	81,0	0,6
Ni	10 <sup>-4</sup>	61,0	0,3
Al	10 <sup>-4</sup>	40,0	0,13
K	10 <sup>-4</sup>	19,0	0,4
Ce	10 <sup>-4</sup>	16,5	0,007
Mn	10 <sup>-4</sup>	13,0	2,3
La	10 <sup>-4</sup>	9,5	0,0043
Pb	10 <sup>-4</sup>	7,2	0,055
Nd	10 <sup>-4</sup>	5,9	0,003
Pd	10 <sup>-4</sup>	2,7	—
Zn	10 <sup>-4</sup>	1,5	0,9
Co	10 <sup>-4</sup>	1,4	0,057
V	10 <sup>-4</sup>	1,1	0,35
Ba	10 <sup>-4</sup>	4,0	0,27
Y	10 <sup>-4</sup>	3,7	0,0016
Ti	10 <sup>-4</sup>	3,3	0,57
Gd	10 <sup>-4</sup>	1,8	—
Pr	10 <sup>-4</sup>	1,5	0,0009
Sr	10 <sup>-4</sup>	1,0	0,57
Ag	10 <sup>-5</sup>	5,7	0,22
Ga	10 <sup>-5</sup>	2,1	—
Al	10 <sup>-5</sup>	5,3	3,6
As	10 <sup>-5</sup>	2,4	0,49
Sm	10 <sup>-5</sup>	8,2	—
Sn	10 <sup>-5</sup>	2,1	0,04
Eu	10 <sup>-5</sup>	2,2	—
Tb	10 <sup>-5</sup>	1,2	—
Dy	10 <sup>-5</sup>	6,6	—
Yb	10 <sup>-5</sup>	2,7	—
Th	10 <sup>-5</sup>	4,5	0,015
Ge	10 <sup>-6</sup>	4,8	0,14
Lu	10 <sup>-6</sup>	4,2	—
U	10 <sup>-6</sup>	2,2	0,031
Tm	10 <sup>-6</sup>	4,3	—
Zr	10 <sup>-6</sup>	3,6	0,52
Li	10 <sup>-6</sup>	1,3	2,3
Hf	10 <sup>-7</sup>	8,0	1,18

Для исследованной нами нефти это соотношение составило 57. Из полученных данных можно дать предварительную качественную оценку возраста нефти, который вопреки ожиданиям оказался не молодым, а древним, косвенно подтверждая данные С.М.Замараева и М.М.Мандельбаума о рифейском возрасте байкальской нефти. Обращает на себя большое содержание платины – 137,0 г/т, палладия – 2,7 г/т. Для сравнения можно указать, что в отдельных пробах нефти из месторождений Мангышлака установлено более 12 г/т Pd [7], в нефтях месторождения Джибисса-2 и Омар установлено Pt – 90 мг/т [4]. Высокая платиноносность байкальской нефти подтверждается повышенным содержанием палладия во всех докембрийских свитах южного обрамления Байкала, которые могли быть материнскими или вмещающими породами для этой нефти. Полученные данные будут проверены в ходе последующих исследований.

Отличительной особенностью геохимического состава нефти является в 10–100 раз более низкое содержание большинства элементов, особенно органотфильных, по сравнению с глинистыми илами осадков (S, Se, U, Mo и т.д.). Это связано с тем, что при отделении углеводородов в зоне катагенеза большинство элементов остается в составе осадков и пород вместе с O, N, S-содержащим органическим веществом, так как прочно связано именно с ним, а не с углеводородами. Байкальская нефть обогащена практически всеми микроэлементами, кроме Se, Te, Au (ниже предела обнаружения) по сравнению с нефтью Балтийской нефтеносной области (см. табл. 1).

### **Выводы**

На основании усовершенствованной методики пробоподготовки и анализа ICP-MS впервые охарактеризован микроэлементный состав байкальской нефти, выходящей в акватории озера в 300 м от ее восточного побережья севернее дельты р. Селенги. В байкальской нефти установлены повышенные концентрации платины и палладия. Предварительно определен ее возраст, оказавшийся древним, предположительно рифейским, что требует дальнейшего подтверждения. Новые данные, полученные на основе предлагаемой методики, представляют интерес для дальнейшего исследования геохимии нефтей не только в БРЗ, но и в других нефтегазоносных регионах России.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 02-05-64875).

### **Литература**

1. Аникина Н.А., Соболева Е.Ф. Типизация нефтей шельфа северного Сахалина по микроэлементному составу. // Геология и разработка месторождений нефти и газа Сахалина и шельфа. – Сахалин: НИПИ мор. нефть. – М.: 1997, с. 147–151.

2. Берман Ю.С., Мудренко В.М. Взаимосвязь микроэлементов сырых нефтей и вмещающих пород. // Отечественная геология, 1994, № 2, с. 17–32.
3. Вешев С.А., Степанов К.И., Васильева Т.Н. Определение широкого круга элементов-примесей в нефтяных объектах. // Геохимия, 2000, № 10, с. 1132–1136.
4. Лазаренков В.Г., Марченко А.Г., Таловина И.В. Геохимия платиновых металлов. – СПб: СПб Горный институт, 1996.
5. Ламакин В.В. Неотектоника Байкальской впадины. – М.: Наука, 1968.
6. Мац К.Д., Уфимцев Г.Ф., Мандельбаум. Кайнозой Байкальской рифтовой впадины (строение и геологическая история). – Новосибирск: Изд-во СО РАН (Филиал «ГЕО»), 2001.
7. Микроэлементы в нефтях Мангышлака. / Е.М.Флегонтова, С.М.Катченков, В.Н.Кордус и др. Геохимическое исследование нефтей. – Труды ВНИГРИ, 1973, вып. 342 с. 114–120.
8. Пуланова С.А. Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. – М: Недра, 1974.
9. Рябухин Г.Е. Байкальский нефтеносный район. // Нефтяное хозяйство, 1934, № 7, с. 24–31.
10. Рязанов В.Д. Месторождения озокерита и нефти в Прибайкалье. // Материалы по геологии и полезным ископаемым Дальнего Востока. 1928, № 19, с. 24–31.
11. Самсонов В.В. Генетическая классификация газопроявлений юго-восточного побережья Байкала. // Геология и геофизика, 1963, № 7, с. 32–40.
12. Самсонов В.В. Происхождение байкальской нефти и проблемы нефтегазности Бурятии. – Изд-во АН СО СССР, 1963, с. 127–150.
13. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. – М.: Мир, 1982.
14. Bergerioux C., Zikovsky. Determination of 18 trace elements in petroleum and its derivatives by neutron activation with a small nuclear reactor // J. of Radioanalytical Chemistry. 1978, v. 46, p. 277–284.

## МЕТРОЛОГИЯ И СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СРАВНЕНИЯ

УДК 553.423+543.426

*Р.Таращявичюс, Р.Зинкуте*

### СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИК АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО И РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА (ОБМЕН РЕЗУЛЬТАТАМИ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ)

*Институт геологии и географии, Вильнюс, Литва*

Представлены обобщенные данные пятилетнего участия лабораторий атомно-эмиссионного спектрального и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа в постоянно действующей программе «Международный обмен данными анализа почв» («International Soil-Analytical Exchange – ISE»), проводимой Вагенингенским Университетом (Голландия). В опытных образцах почв и донных осадков определялось общее содержание Ag, As, B, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Y, Yb, Zn и Zr. Полученные результаты опытов определений химических элементов сравнены с данными геохимических лабораторий других стран, обычно располагающих более новым и совершенным лабораторным оборудованием. Дана метрологическая оценка их сопоставимости. На примере применения предлагаемых показателей качества лабораторного анализа выявлены главные тенденции изменения качества лабораторного анализа и указаны обстоятельства, учет которых способствует его совершенствованию.

### *Введение*

Степень сопоставимости составляемых национальных и региональных, в том числе и международных, геохимических карт в основном определяют два обстоятельства – методология полевых исследований и качество лабораторного анализа. Однако, если методики полевых работ могут быть унифицированы, то сопоставимость лабораторных результатов исследования геохимических образцов зависит от возможностей имеющегося и применяемого лабораторного оборудования и методик подготовительных работ.

Цель настоящей работы – ознакомить с результатами совместных международных лабораторных исследований геохимического материала идентичного состава, полученных при участии лабораторий эмиссионного спектрального и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа Института геологии и географии Литвы и геохимических лабораторий других стран Европы, обычно располагающих более новым и совершенным лабораторным оборудованием; сравнить эти данные, показав возможные способы оценки степени их сопоставимости, и определить тенденции изменения качества лабораторного анализа с накоплением навыка при участии в длительных международных проектах по обмену результатами опытных образцов.

Актуальность работы состоит в том, что многие потенциальные западные партнеры с некоторым недоверием относятся к оборудованию эмиссионного спектрального (ЭС) и рентгеноспектрального флуоресцентного (РСФ) анализа, широко распространенного и применяемого в практике научных геохимических исследований и рутинных работ геохимического картирования как во многих странах Восточной Европы, так и ряде других государств. Оценка их возможностей и возможность улучшения качества лабораторного анализа до международного уровня может быть полезна в диалогах при установлении международных контактов в области геохимии и налаживании совместных проектов.

### ***Международные проекты по обмену результатами опытных образцов***

В настоящее время в мировой практике рутинных лабораторных исследований для определения валовых содержаний химических элементов наиболее часто используются современные рентгеноспектральные флуоресцентные (РСФ) анализаторы, оборудование атомной эмиссии индуктивно связанной плазмы (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы (ИСП-МС). Часть определений производится с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометрического анализа, чаще всего способом атомизации в пламени ацетилен-воздух (ААС-П). Однако до сих пор в некоторых странах Прибалтики, Восточной и Центральной Европы такого рода работы чаще всего основаны на результатах, полученных эмиссионным спектральным (ЭС) и рентгеноспектральным флуоресцентным (РСФ) методами анализа. Описание возможностей этих аналитических методов и принципа работы на применяемом оборудовании можно найти во многих работах [1–3 и др.].

Решению основного вопроса – насколько результаты определений валового содержания микроэлементов в Литве и других странах, использующих ЭС и РСФ оборудование, тождественны данным, получаемым современными приборами, способствовало участие лабораторий Института геологии Литвы (с апреля 2002 года Институт геологии соединен с Институтом географии и переименован в Институт геологии и географии) в реализации проекта INCO-COPERNICUS «Development of Analytical Procedures to Guarantee Quality Assurance in International Environmental Monitoring» («Совершенствование аналитических процедур для гарантий качества исполнения международного мониторинга окружающей среды»). В его исполнении (продолжительность проекта – 3 года, начиная с марта 1997 г.), кроме Литвы, участвовали лаборатории геологических учреждений Англии, Голландии, Финляндии, Эстонии, Венгрии, Чехии, России, Румынии, Словакии и Польши.

С самого начала реализации проекта все лаборатории включились в постоянно действующую программу «International Soil-Analytical Exchange – ISE» («Международный обмен данными анализа почв»), проводимую Вагенингенским Университетом, Голландия [4]. Участие в ней обеспечило получение из Голландии 4 раза в год (каждый квартал) по 4 образца почв

или донных отложений неизвестного состава. Каждый участник проекта, используя имеющееся у него оборудование, должен был определить валовое содержание возможно большего количества химических элементов. Через месяц после истечения данного для анализа срока все участники программы ISE из Вагенингена в отдельной книге получают сводку всех результатов испытаний образцов. Зная свой идентификационный номер и сравнивая результаты собственных определений с медианным значением всех участников можно оценить качество лабораторного анализа, а остаток образца позже использовать в виде вспомогательного стандарта (BC).

По истечении проекта INCO-COPERNICUS Институт геологии и географии Литвы, как и многие другие его участники, до сих пор принимает участие в программе ISE, совершенствуя качество анализа вещества. Таким образом исходным базовым материалом для проверки уровня навыка, оценки и совершенствования методик качества лабораторных опытов являются данные анализа образцов программы ISE, начиная со второго периода 1997 года по первый период 2002 года [6]. Общее число за это время проанализированных образцов составляет 75 единиц. В них методами ЭС и РСФ анализа лабораторией института проведено 75 определений содержания Ag, В, Ва, Со, Сг, Сu, Мо, Ni, Pb, Sn, V, Zп и Zr; 74 – Mn, Sr; 71 – Ga, Li, P, Ti; 70 – Rb; 65 – As, Y; 55 – La, Sc; 54 – Nb.

### ***Методы лабораторных исследований***

*Оборудование и методика ЭС анализа методом просыпки.* Гомогенизированный и измельченный до пудрообразного состояния образец набивается в пуансоны и крепится в камере сжигания-атомизации УСГ-1/6. Во время сжигания материал образца в течение 20–25 сек. поступает между тремя не содержащими бора графитовыми электродами (сила трехфазового переменного тока – 20А), где происходит его атомизация при температуре выше 4500...5000°С. Регистрация интенсивности спектра атомной эмиссии элементов производится с помощью прибора ДФС-13 на спектральных фотопластинках ПФС-03. Последовательно сжигаются калибровочные стандартные образцы серии «Гранит», «Известняк», «Доломит», исследуемые образцы и стандартные образцы (СО) серий СП, СГХ, СДО и др. После первого сжигания и определения общего состава макро- и микроэлементов в исследуемых образцах подбираются более соответствующие им по макро- и микросоставу СО, производится повторное сжигание, рекалибрация калибровочной кривой и подсчет содержаний микроэлементов. Для измерения интенсивности почернения атомных спектральных линий и фона применяется микроденситометр MD-100. Используются следующие длины волн спектральных линий (в нанометрах): Ag – 328,07; 338,289, В – 249,68; 249,77, Ва – 307,16, Со – 341,23; 341,26; 344,92; 344,94; 345,35, Сг – 266,34; 301,48; 301,49; 301,52; 311,87, Сu – 282,44; 327,40, Ga – 294,36, La – 324,51; 333,75, Li – 323,26, Mn – 293,306; 304,46, Мо – 317,03; 319,4; 320,88, Nb – 316,34, Ni – 294,3; 305,08; 310,19; 341,48, P – 255,33; 255,49, Pb – 266,32; 283,31, Sc – 327,36; 335,37, Sn – 284,00; 317,50, Ti – 284,19; 324,20, V – 311,84; 318,34;

318,40; 292,40; 292,45, Y – 321,67; 332,79, Yb – 328,94, Zп – 334,50; 334,56; 334,59, Zг – 327,93; 335,61; 335,73; 339,20.

*Оборудование и методика РСФ анализа.* Гомогенизированный и измельченный до 0,045–0,063 мм образец набирается в специальные тарелки и помещается в прободержатель рентгеноспектрального флуоресцентного анализатора АРФ-6. Подаваемое напряжение для рентгеновской трубки – 50–60 kV, сила анодного тока – 50–60 mA. Кристалл-анализатор – кварцевая пластинка (1011). Ширина щели для измерения интенсивности некогерентного излучения и интенсивности излучения исследуемых микроэлементов – 0,15 мм. Рабочие рентгеноспектральные линии: для As – As K<sub>α1</sub> (длина волны – 0,1176 нм), Rb – Rb K<sub>α1</sub> (длина волны – 0,0924 нм), Sr – Sr K<sub>α1</sub> (длина волны – 0,0875 нм), Zг – Zг K<sub>α1</sub> (длина волны – 0,0786 нм). Интенсивность некогерентного излучения измеряется на линии Mo K<sub>α</sub> (длина волны – 0,0736 нм). Точная юстировка производится искусственной смесью с содержанием 1% иттрия. Время измерения – от 20 до 1000 сек.

### **Методы обработки данных и полученные результаты**

*Оценка степени навыка лабораторий.* Показателем качества сопоставимости результатов определяемого химического элемента и навыка лабораторий является величина показателя Z-score [5], рассчитанного по формуле:

$$Z\text{-score} = (X - X_{\text{mean}}) / S_d,$$

где: X – содержание определяемого химического элемента, установленное в исследуемом образце конкретным участником проекта,  $X_{\text{mean}}$  – среднее содержание определяемого химического элемента, установленное в исследуемом образце всеми участниками проекта INCO-COPERNICUS,  $S_d$  – стандартное отклонение.

Приводится следующая классификация результатов межлабораторных определений:

- $|Z\text{-score}| \leq 2$  – удовлетворительный,
- $2 \leq |Z\text{-score}| \leq 3$  – неопределенный,
- $|Z\text{-score}| \geq 3$  – неудовлетворительный.

Для оценки и сравнения степени сопоставимости результатов лаборатории института и лабораторий других стран – участниц проекта INCO-COPERNICUS были использованы результаты анализа 16 образцов почв или донных отложений неизвестного состава, полученных при участии в программе «International Soil-Analytical Exchange – ISE» в течение четырех периодов 1998 года. Абсолютные величины показателей Z-score результатов анализа этих образцов были рассчитаны, сгруппированы и обобщены в зависимости от применяемого в процессе анализа инструментального оборудования в лабораториях стран-участниц проекта. Были выделены следующие группы анализа: РСФ (рентгеноспектральный флуоресцентный), ИСП-МС (масс-спектрометрия индуктивно связанной плазмы), ИСП-АЭС (спектрометрия атомной эмиссии индуктивно связанной плазмы), ААС-П

(атомно-абсорбционная спектрофотометрия с использованием пламени в системе ацетилен-воздух), ААС-ГГ (атомно-абсорбционная спектрофотометрия с использованием системы гидридной генерации), ЭС (эмиссионный спектральный анализ); характеризующие их средние величины показателя Z-score представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Оценка степени навыка лабораторий, применяющих различное инструментальное оборудование для определения валового содержания микроэлементов**

Элемент	Применяемое инструментальное оборудование															
	во всех лабораториях участников проекта INCO-COPERNICUS										в Литве					
	РСФ		ИСП-МС		ИСП-АЭС		ААС-П		ААС-ГГ		ЭС		ЭС		РСФ	
	q	Z-sc	q	Z-sc	q	Z-sc	q	Z-sc	q	Z-sc	q	Z-sc	q	Z-sc	q	Z-sc
Ag	1	1,51	0	0,58							0	0,58	0	0,53		
As	4	0,71						0	0,71					0	0,75	
B			0	0,97	0	0,62					0	0,76	0	0,62		
Ba	1	0,55			5	0,87					4	0,97	3	0,91		
Co	0	1,22	0	0,45	0	0,54	0	0,67			1	0,95	0	0,86		
Cr	4	0,60			0	0,56	3	0,93			5	0,95	2	0,82		
Cu	0	0,70			0	0,41	1	0,52			7	1,28	0	0,77		
Ga	3	0,81									2	0,66	0	0,51		
La	0	0,71	0	0,89							0	0,74	0	0,60		
Li			0	0,51	0	0,57	0	0,52			0	0,98	0	0,82		
Mn	4	0,62			0	0,57	0	0,52			8	1,25	0	0,91		
Mo	0	0,79	0	0,74							0	0,70	0	0,49		
Nb	0	0,65									0	1,13	0	1,26		
Ni	0	0,64			2	0,80	4	0,83			3	0,84	0	0,63		
P	5	0,67			0	0,66					4	1,11	4	1,11		
Pb	2	0,53			0	0,67	2	0,77			8	1,12	2	0,73		
Rb	4	0,74					0	0,95							0	0,79
Sc	0	0,41	0	1,08							0	0,63	0	0,88		
Sn	0	0,37	0	0,80							0	0,95	0	0,67		
Sr	5	0,72			1	0,70									0	0,50
Ti	0	0,43			0	0,47	1	0,85			9	1,37	7	1,51		
V	2	0,82			0	0,26	0	0,58			4	0,83	1	0,77		
Y	3	0,69									2	0,93	1	0,82		
Zn	5	0,70			0	0,29	4	0,77			1	0,97	1	0,97		
Zr	5	0,68									1	0,94			0	0,34

Примечание: q – общее число определений, принадлежащих «неопределенному» классу оценки степени навыка ( $2 < |Z\text{-score}| \leq 3$ ); Z-sc – средняя абсолютная величина показателя Z-score.

*Анализ результатов лабораторных опытов с помощью показателей качества. Показатель качества лабораторного анализа (ПК) – это нормированное значение ошибки-отклонения результата анализа лаборатории от общего медианного значения всех участников программы ISE. Близкие к нулю значения ПК характеризуют хорошую сопоставимость с результатами других участников. Для каждого анализируемого элемента в каждом образце программы ISE, использованном для решения задач программы INCO-COPERNICUS (серия образцов программы ISE до 2000 г.), начиная со второго периода 1997 г. по четвертый период 1999 г. рассчитаны показатели качества (ПК) по формуле:*

$$ПК = (C - C_{\text{мед}}) / C_{\text{мед}},$$

где:  $C$  – результат анализа, полученный лабораторией института,  $C_{\text{мед}}$  – медианное значение, подсчитанное по результатам всех участников программы ISE.

Поскольку макросостав образца может влиять на качество результатов анализа, были подсчитаны коэффициенты корреляции ( $R^*$ ) между показателями качества ПК и медианными значениями Al, Ca, Mg, Fe, K, Na и Si, подсчитанными по данным опытов анализа всех участников программы ISE.

Критическое значение коэффициента корреляции  $R^*$  при уровне значимости 0,05 находилось по формуле [3]:

$$|R^*| = t_{f, \alpha} / (t_{f, \alpha}^2 + N - 2)^{1/2},$$

где:  $t_{f, \alpha}$  – значение распределения Стьюдента при  $f = N - 2$  степенях свободы и уровне значимости 0,05,  $N$  – число проанализированных образцов.

Выделялись значимые при этом уровне коэффициенты корреляции, т.е. по абсолютной величине превышающие  $R^*$ . Они позволили выявить микроэлементы, на погрешность определения которых может влиять содержание того или иного макрокомпонента (табл. 2).

Показатель качества лабораторного (ПК) анализа также может быть использован для оценки и учета знака и степени направленности систематических ошибок-отклонений результатов анализа для определенной выборки образцов.

*Абсолютный показатель качества лабораторного анализа (АПК) – это абсолютное нормированное значение ошибки-отклонения результата анализа лаборатории от общего медианного значения всех участников программы ISE. Применение АПК целесообразно для обобщающей оценки сравнения изменения степени качества лабораторного анализа для выбранных серий опытных образцов. Для каждого анализируемого элемента в каждом образце программы ISE, начиная со второго периода 1997 года (97.2) по первый период 2002 года (2002.1), АПК рассчитаны по формуле:*

$$АПК = |C - C_{\text{мед}}| * 100 / C_{\text{мед}},$$

где:  $C$  – результат анализа, полученный лабораторией института,  $C_{\text{мед}}$  – медианное значение, подсчитанное по результатам всех участни-

ков программы ISE, 100 – множитель, позволяющий выразить отклонение результатов лаборатории в процентах.

Таблица 2

**Корреляция показателей качества ПК лабораторных анализов с содержанием макрокомпонентов в опытных образцах**

Элемент	Al	Fe	K	Na	Mg	Ca	Si	R*	N
Zr	-0,62*	-0,51*	0,07	-0,30	0,17	0,22	0,51*	0,44	20
La	-0,54*	-0,69*	0,24	0,36	-0,16	-0,08	0,48	0,53	14
Ti	-0,55*	-0,58*	-0,20	-0,12	-0,34	0,19	0,22	0,39	26
Y	-0,48*	-0,52*	-0,01	0,02	-0,27	-0,17	0,34	0,39	26
Cr	-0,43*	-0,43*	0,04	0,23	0,04	-0,01	0,30	0,37	29
Ba	-0,40*	-0,56*	0,02	0,04	-0,33	0,09	0,19	0,37	29
Nb	-0,50	-0,61*	0,06	0,08	-0,30	-0,31	0,59	0,60	11
Co	-0,41*	-0,39	-0,02	0,02	0,01	-0,04	0,34	0,37	29
As	-0,38*	-0,32	-0,29	-0,30	-0,07	0,11	0,16	0,37	28
Sc	-0,29	-0,38	0,76*	0,70*	0,57*	0,32	0,00	0,53	14
P	0,03	-0,19	0,55*	0,53*	0,11	0,18	-0,05	0,39	26
Ag	-0,21	-0,17	-0,24	-0,20	-0,23	0,50*	-0,35	0,37	29
Mo	-0,22	-0,12	-0,16	-0,07	0,08	0,50*	-0,29	0,37	29
Mn	-0,28	-0,29	-0,13	-0,04	-0,25	-0,29	0,47*	0,37	29
Li	-0,38	-0,37	0,08	0,33	0,01	0,31	-0,01	0,39	26
B	-0,30	-0,31	0,01	-0,18	-0,26	0,06	0,16	0,37	29
Ga	-0,16	-0,06	0,08	0,21	0,22	0,21	0,00	0,39	26
Rb	-0,12	-0,14	0,27	0,22	0,16	-0,03	0,12	0,39	26
Sr	-0,31	-0,30	0,19	0,11	0,20	0,12	0,13	0,37	29
V	-0,36	-0,24	-0,27	-0,09	0,04	-0,07	0,29	0,37	29
Ni	-0,14	-0,18	0,06	0,14	0,04	-0,05	0,20	0,37	29
Cu	0,02	0,02	0,18	0,16	0,25	-0,14	0,22	0,37	29
Zn	0,15	0,15	0,14	0,32	0,21	0,06	-0,04	0,37	28
Pb	-0,02	0,01	0,14	0,29	0,29	0,03	0,05	0,37	29
Sn	0,27	0,33	-0,12	-0,02	0,08	-0,27	0,14	0,37	29

*Примечание:* R\* – критическое значение коэффициента корреляции при уровне значимости 0,05. Значимые при этом уровне коэффициенты корреляции, т.е. по абсолютной величине превышающие R\*, приведены со звездочками; N – число образцов, по которым рассчитывался коэффициент корреляции.

Качество лабораторного анализа оценивалось во время участия в программе INCO-COPERNICUS (серия образцов программы ISE до 2000 года) и после того (серия образцов программы ISE после 2000 года). Для каждой серии были найдены осредненные статистические характеристики: средние значения АПК и значения коэффициентов вариации АПК (табл. 3).

Таблица 3

**Изменение абсолютных значений  
абсолютных показателей качества АПК лабораторных анализов  
по их статистическим характеристикам**

Элемент	Количество образцов ISE		Средние значения АПК, в %		Соотношение средних значений АПК: C1/C2	Значения коэффициентов вариации АПК, в %		Соотношение коэффициентов вариации АПК: KB1/KB2
	N1	N2	C1	C2		KB1	KB2	
Ag	39	36	37,2	20,6	1,81	205	97	2,11
As	38	27	20,3	20,3	1,00	115	132	0,87
B	36	39	25,6	16,7	1,53	101	110	0,92
Ba	39	36	14,6	9,0	1,62	150	103	1,46
Co	39	36	17,7	13,1	1,35	119	119	1,00
Cr	39	36	16,8	12,9	1,30	136	114	1,19
Cu	39	36	21,4	11,0	1,95	142	109	1,30
Ga	35	36	16,7	16,0	1,04	90	125	0,72
Y	35	36	20,1	13,9	1,45	119	110	1,08
La	19	36	36,4	16,7	2,19	113	103	1,10
Li	35	36	23,3	17,4	1,34	113	103	1,10
Mn	39	36	12,6	11,7	1,08	166	109	1,52
Mo	39	36	22,8	22,8	1,00	100	92	1,09
Nb	15	36	28,7	21,5	1,33	145	114	1,27
Ni	39	36	16,9	13,1	1,29	128	108	1,19
P	35	36	23,8	14,2	1,68	120	124	0,97
Pb	39	36	17,2	13,0	1,32	171	86	1,99
Rb	35	35	6,1	5,4	1,13	112	101	1,11
Sc	19	36	17,5	16,3	1,07	102	99	1,03
Sn	39	36	17,9	11,1	1,61	155	94	1,65
Sr	39	36	10,1	4,6	2,20	155	149	1,04
Ti	35	36	22,0	9,9	2,22	105	118	0,89
V	39	36	14,2	13,3	1,07	124	116	1,07
Zn	38	36	21,4	12,7	1,69	161	112	1,44
Zr	35	36	3,5	3,8	0,92	120	80	1,50

*Примечание:* N1 – количество образцов ISE, проанализированных до 2000 г., N2 – количество образцов ISE, проанализированных после 2000 г., C1 – средние значения АПК серии образцов программы ISE до 2000 г., C2 – средние значения АПК серии образцов программы ISE после 2000 г., KB1 – значения коэффициентов вариации АПК серии образцов программы ISE до 2000 г., KB2 – значения коэффициентов вариации АПК серии образцов программы ISE после 2000 г.

### Обсуждение результатов

Оценка степени навыка лабораторий по данным средних оценок  $|Z\text{-score}|$  свидетельствует, что явным преимуществом современные методы инструментального анализа участников проекта INCO-COPERNICUS перед ЭС не выделились (см. табл. 1). ЭС метод анализа для определения всех или некоторых микроэлементов, кроме лабораторий Литвы, также использовался представителями Эстонии, Словакии и Румынии, а РСФ – представителями Финляндии, Англии, России, Словакии, Чехии, Венгрии, Эстонии и Польши. Также следует отметить, что из всего множества данных ни один результат анализа ни одной лаборатории по величине показателя  $Z\text{-score}$  не попал в «неудовлетворительный» класс оценки степени навыка  $|Z\text{-score}| > 3$ . Уже одно это обстоятельство указывает на достаточно высокую степень сопоставимости лабораторных результатов анализов всех участников проекта INCO-COPERNICUS.

Однако следует отметить, что такие результаты были достигнуты не сразу, а после двухлетнего участия в программе ISE, накапливая опыт при анализе присылаемых из Вагенингена (Голландия) образцов различного состава. Хорошей иллюстрацией этому является изменение средней и медианной оценки показателей  $|Z\text{-score}|$  результатов анализов лабораторий Литвы в течение 1997–1998 гг., рассчитанное в сравнении с оценкой всей совокупности результатов анализов всех участников программы ISE, а не только участников проекта INCO-COPERNICUS (табл. 4).

Сопоставимость и надежность результатов анализа, как показал опыт, определяется наличием разнообразного состава стандартных образцов СО, имеющихся в распоряжении лаборатории и используемых для рекалибровки калибровочных кривых. Более различающиеся результаты ЭС анализа нами были получены при исследовании образцов ISE со сложной матрицей макроэлементов, например, образцов из Индонезии (в нем содержание  $Al > 16\%$ ,  $Ca = 0,1\%$ ,  $Fe > 8\%$  и т.д.), Турции ( $Al > 11\%$ ,  $Ca = 0,2\%$ , ...), Греции ( $Ca > 7\%$ , ...), которым с первого раза не были подобраны характерные СО.

Данные табл. 1 и 4 свидетельствуют, что наименьшей сопоставимостью характеризуются определяемые оборудованием ЭС труднолетучие микроэлементы, что закономерно при их анализе методом просыпки. Свидетельством этого также служит явное улучшение результатов Zr при переходе к его определению методом РСФ. Наихудшие результаты получены при анализе Ва, Р и Ti.

Анализ зависимости результатов определения микроэлементов от макросостава (Al, Ca, Mg, Si, Fe, K и Na) опытных образцов с помощью показателей качества (ПК) показал, что при уровне значимости 0,05 установлена отрицательная корреляционная связь между величиной ошибок-отклонений Zr, La, Ti, Y, Cr и Ba с содержанием Fe и Al, Nb – с Fe, Co и As – с Al (см. табл.2). Значимая положительная корреляционная связь установлена между величиной ошибок-отклонений Zr с содержанием Si, Sc – с Mg, K и Na, P – с K и Na, Ag и Mo – с Ca, Mn – с Si.

Таблица 4

**Оценка показателей  $|Z\text{-score}|$  результатов анализов  
за 1997–1998 гг.**

Элемент	1997 год: 2, 3 и 4 периоды			1998 год: 1, 2, 3 и 4 периоды		
	Среднее $ Z\text{-score} $	Медиана $ Z\text{-score} $	Метод анализа	Среднее $ Z\text{-score} $	Медиана $ Z\text{-score} $	Метод анализа
As	1,69	1,10	РСФ	1,49	0,48	РСФ
Ba	6,45	3,55	ЭС	3,59	0,51	ЭС
Co	3,48	1,46	"	1,00	0,97	"
Cr	1,48	0,59	"	0,99	0,69	"
Cu	2,37	1,22	"	1,03	0,77	"
Ga	1,06	1,10	"	0,72	0,61	"
Mn	2,21	1,35	"	1,63	1,01	"
Ni	2,91	1,36	"	0,95	0,88	"
P	2,98	2,14	"	3,06	0,78	"
Pb	2,41	0,76	"	1,56	1,06	"
Rb	1,08	0,97	РСФ	1,52	0,85	РСФ
Sn	0,65	0,66	ЭС	0,53	0,41	ЭС
Sr	1,49	1,15	РСФ	0,57	0,57	РСФ
Ti	5,22	5,33	ЭС	3,83	2,55	ЭС
V	1,79	1,19	"	1,55	1,10	"
Y	1,40	0,93	"	1,12	0,90	"
Zn	3,69	1,78	"	1,93	1,51	"
Zr	1,82	0,91	"	0,50	0,37	РСФ

Эти обстоятельства были учтены при подборе соответствующего состава СО для рекалибровки. Значимым подспорьем в качестве вспомогательных стандартов (ВС) послужили остатки образцов ISE. Это сказалось на качестве результатов дальнейшего анализа многих микроэлементов (см. табл. 3).

Улучшились средние оценки абсолютного показателя качества АПК лабораторного анализа серии образцов программы ISE после 2000 года по сравнению с предыдущей серией (до 2000 года): количество элементов со средней величиной АПК до 10% возросло с 2 (Zr, Rb) до 5 (Zr, Rb, Sr, Ba, Ti), а с величиной АПК, превышающей 20%, убавилось с 12 (Ti, Cu, Zn, Y, P, La, B, Li, As, Ag, Nb, Mo) до 4 (As, Ag, Nb, Mo). Ранжированный ряд элементов по оценке степени улучшения средних значений АПК показан на рис. 1.

Важным показателем улучшения качества лабораторных опытов является величина коэффициента вариации АПК, показывающая сплоченность результатов. Для большинства элементов, за исключением As, B, Ga и Ti, она улучшилась. Ранжированный ряд элементов по оценке степени улучшения значений коэффициента вариации АПК показан на рис. 2.

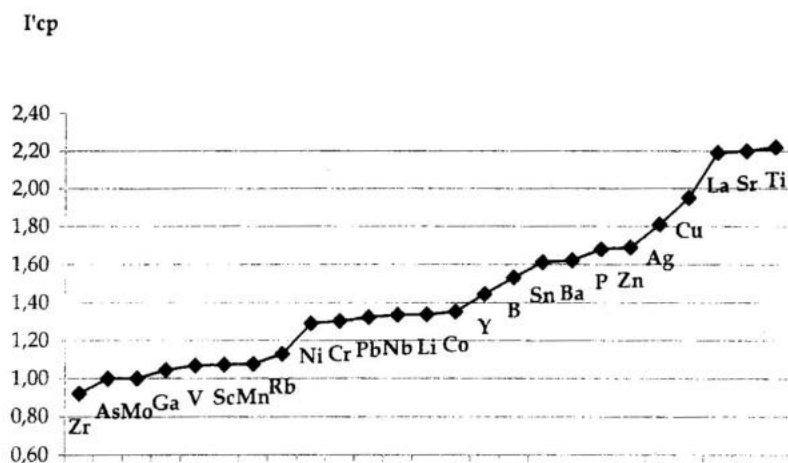


Рис. 1. Ранжированный ряд элементов по степени улучшения средних абсолютных значений АПК.

$\Gamma'_{ср} = C1/C2$ , где  $C1$  – среднее абсолютных значений показателя качества элемента до 2000 г.,  $C2$  – после 2000 г. (см. табл. 3).

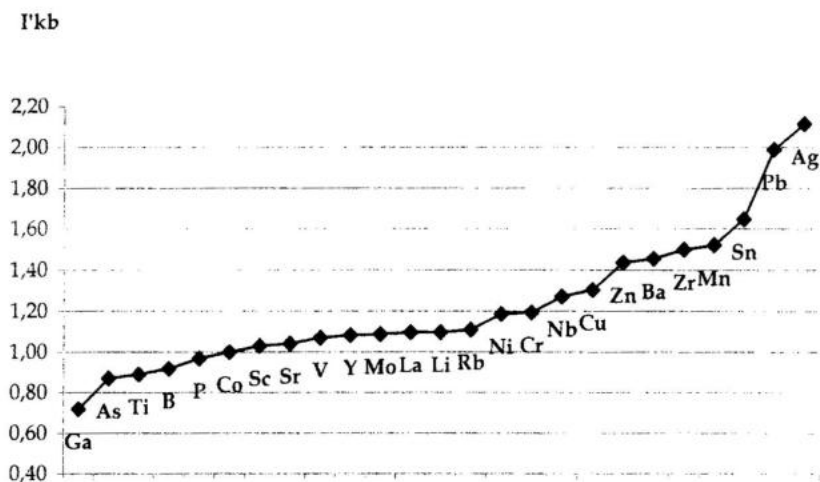


Рис. 2. Ранжированный ряд элементов по степени улучшения коэффициентов вариации АПК.

$\Gamma'_{кв} = KB1/KB2$ , где  $KB1$  – коэффициент вариации абсолютных значений показателя качества элемента до 2000 г.,  $KB2$  – после 2000 г. (см. табл. 3).

## Выводы

Применяя стандартное оборудование эмиссионного спектрального и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа для определения валовых содержаний микроэлементов в почвах и донных отложениях, можно достичь результатов, которые являются метрологически сопоставимы с результатами, полученными современными аналитическими приборами. Они успешно могут быть применены в практике международного геохимического картирования состояния и изменений окружающей среды.

Непрерывным условием получения аналитических данных, сопоставимых с международными, является использование тщательно подобранных эталонных образцов с макросоставом, максимально соответствующим опытным образцам для рекалибрации калибровочных кривых, а также накопление навыка при участии в постоянно действующих международных программах обмена лабораторными аналитическими данными. Одной из них является программа «International Soil-Analytical Exchange – ISE», проводимая Вагенингом (Голландия). Непрерывное участие и сопоставление собственных результатов опытов с медианными или средними значениями определений всех участников программы, наряду с использованием всевозможных математических приемов анализа данных, позволяет совершенствовать и контролировать качество лабораторного анализа. Для этого предлагается использовать расчетные величины показателей качества, приведенные авторами в статье. Значимым подспорьем в процессе контроля и улучшения качества анализа в качестве вспомогательных стандартов служат остатки опытных образцов аналитических обменов, которые могут использоваться как вспомогательные стандарты.

## Литература

1. *Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв*. – М.: Гидрометеоиздат, 1983.
2. *Смирнов Б.И. Корреляционные методы при парагенетическом анализе*. – М.: Недра, 1981, 176 с.
3. *Физические и физико-химические методы анализа при геохимических исследованиях*. // Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-т. Труды. Новая серия, т. 338. – Л.: Недра, 1986, 263 с.
4. <http://www.wepal.nl>.
5. *ISO/REMCO № 280, 1993. Proficiency Testing of Chemical Analytical Laboratories*. Republication of the Technical report of IUPAC «The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (chemical) Analytical Laboratories», prepared by M.Thompson and R.Wood, from: *Pure&Appl.Chem.* Vol. 65, no. 9, pp. 2123–2144.
6. *Wageningen Evaluating Programmes for Analytical Laboratories*. International Soil-Analytical Exchange. ISE. Quarterly Reports 97.2, 97.3, 97.4, 98.1, 98.2, 98.3, 98.4, 99.1, 99.2, 99.3, 99.4, 2000.1, 2000.2, 2000.3, 2000.4, 2001.1, 2001.2, 2001.3, 2001.4, 2002.1. – Wageningen University (The Netherlands). 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002.

*Т.З.Лыгина, В.В.Власов, Н.И.Наушкина,  
С.А.Волкова, Л.В.Халепп*

### **НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РАЗРАБОТКИ И АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА НЕРУДНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

*ЦНИИГеолнеруд МПР, Казань, Россия*

На примерах изучения материала стандартных образцов баритовой и тальковой руды, цеолитсодержащей карбонатно-кремнистой породы показана необходимость применения комплекса независимых аналитических методов и использования специальных приемов рентгенографического фазового анализа для уточнения минерального состава горных пород: полное определение фазового состава, корректное сопоставление результатов химического и рентгенографического анализов образца баритовой руды в присутствии железосодержащих минералов достигнуто комплексированием с методами дифференциального термомагнитного анализа и ЯГР-спектроскопии; для оценки концентрации в цеолитсодержащей кремнистой породе различных форм кремнезема, в частности опал-кristобалит-тридимитовой фазы, применены математические приемы обработки полученных дифрактограмм – разложение мультиплета и моделирование дифракционного профиля; особенность морфологии частиц талька, ведущая к текстурированию порошкового препарата, не позволяет применять стандартные методики рентгенографического количественного анализа. Потребовалась специальная пробоподготовка и интерпретация результатов рентгенографического анализа.

Разработка отраслевых стандартных образцов (ОСО) и основанных на них нормативных документов на методики выполнения измерений является первоочередной задачей аналитической службы. Стандартные образцы предназначены для обеспечения единства измерений и применяются для оценки применения конкретных аналитических методов к определенному типу минерального сырья, градуировки и проверки анализаторов состава, контроля правильности результатов, при разработке новых методик выполнения измерений, а также для аккредитации лабораторных служб отрасли и метрологического обеспечения аналитических работ.

Сложный поликомпонентный состав минерального сырья и зачастую близкий элементный состав сосуществующих в одном образце фаз приводят к возникновению значимых расхождений между результатами определения содержания минералов физическими методами и данными химических анализов. Стандартный пересчет элементного состава на фазовый не всегда приводит к однозначному результату. Для устранения возникающих противоречий необходимо применение специальных методических приемов или комплексирование различных видов анализа с одним из основных – рентгеновской дифрактометрией.

#### ***Стандартный образец баритовой руды (ОСО 330-01)***

Для создания ОСО баритовой руды был использован материал лабораторно-технологической пробы, отобранной на Ансайском месторожде-

нии баритовых руд (Чимкентская обл., республика Казахстан). Отобранный материал по вещественному составу является собственно баритовой рудой, относящейся к карбонатно-баритовому типу, и представлен ассоциацией четырех минеральных типов баритовых руд [1]: баритовый, доломит-баритовый, кальцит-доломит-баритовый и доломит-баритовый сульфидсодержащий.

Определение элементного состава стандартного образца было проведено классическими методами полного силикатного химического анализа, результаты приведены в табл. 1. Пересчет данных химического состава на содержание основных минеральных фаз – барита, доломита и кальцита при допущениях, что стронций входит в структуру барита и весь MgO принадлежит доломиту, дал следующие значения:  $S_{\text{барита}}=45,9\%$ ,  $S_{\text{доломита}}=34,7\%$  и  $S_{\text{кальцита}}=8,8\%$ . Формула барита при этом будет иметь вид:  $(\text{Ba}_{0,99}\text{Sr}_{0,01})\text{SO}_4$ .

Определение минерального состава стандартного образца баритовой руды производилось методом рентгенографического фазового анализа, исследования проводились на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 и ДРОН-4-07 с использованием монохроматизированного Си-излучения. На дифрактограмме пробы фиксируется типичный набор рефлексов барита, доломита и кальцита. При съемке со скоростью вращения счетчика квантов 1 град/мин рефлекс 101 кварца ( $d_{101}=0,3343$  нм) дискретно не проявляется, наблюдается только некоторое асимметричное в сторону малых углов уширение рефлекса 102 ( $d_{102}=0,3319$  нм) барита. При съемке со скоростью 0,125 град/мин и при более узкой третьей коллимационной щели – 0,25 мм вместо 0,5 мм – рефлексы кварца и барита разделяются надежно.

Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) проводился методом внутреннего стандарта согласно методическим рекомендациям [6], в качестве внутреннего стандарта использовался корунд (СОФС 51/89 ОСО 176-89) и были получены следующие значения концентраций определяемых фаз, %: барит – 47,9, доломит – 36,8, кальцит – 8,1, кварц – 2,9.

Для независимого дополнительного количественного определения карбонатов материал стандартного образца баритовой руды был исследован также при помощи комплексного термического анализа (ДТА, ДТГ, ТГ). Регистрация термоаналитических кривых произведена на венгерском оптическом дериватографе Q-1500D из навесок проб от 450 до 500 мг при чувствительности термовесов 100 мг, режимах ДТА, ДТГ – 1/5, нагревании со скоростью 15°C/мин до 1000°C. Количественные определения содержания карбонатов были проведены согласно Инструкции НСОММИ № 7-Т [10] и дали следующие результаты: доломит – 36,5%, кальцит – 8,0%.

Учитывая данные химического анализа, в пробе следует ожидать также присутствие первых единиц процентов железосодержащих минералов – пирита и гематита. Рентгенографически же при таких малых концентрациях – 3,5% пирита и примерно 1,5% гематита (по пересчету ре-

зультатов химического анализа, табл. 1) эти фазы не обнаруживаются в силу совпадения положения их интенсивных ключевых рефлексов – 200, 210, 211 и 311 пирита (значения  $d_{hkl}$  равны 0,271–0,242–0,221 и 0,1633 нм соответственно) и 104 и 110 гематита (значения  $d_{hkl}$  равны 0,270 и 0,252 нм) с рефлексами главных компонентов – 020, 311, 221 и 231 барита (значения  $d_{hkl}$  равны 0,273–0,245–0,221 и 0,1637 нм соответственно) и 006, 015 и 110 доломита (значения  $d_{hkl}$  равны 0,267–0,254 и 0,240 нм). При съемке дифрактограммы с малой скоростью вращения счетчика квантов – 0,125 град/мин – проявляется только слабо выраженное в сторону больших углов на профиле пика 020 барита плечо с максимумом примерно 0,271 нм, что соответствует рефлексу 200 пирита.

Таблица 1

**Химический состав стандартного образца баритовой руды**

Оксид	Содержание, масс. %
H <sub>2</sub> O при 105°	0,12
SiO <sub>2</sub>	3,30
TiO <sub>2</sub>	<0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ *	4,90
BaO	29,46
CaO	15,54
MgO	7,54
MnO	0,32
SrO	0,64
Na <sub>2</sub> O	<0,01
K <sub>2</sub> O	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05
SO <sub>3</sub> общ **	20,82
ППП	20,77
в т.ч. CO <sub>2</sub>	20,22

\* В т.ч. формы железа: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,57, FeO – 0,83, Fe<sub>пирит</sub> – 1,69.

\*\* В т.ч. формы серы: SO<sub>3</sub>сульфат – 15,97, S<sub>сульфид</sub> – 1,94.

Результаты измерений регистрируются графопостроителем и представлены на рис. 1. В нашем эксперименте нагрев проводился со скоростью 70°С/мин в интервале от температуры жидкого азота до 800°С, максимальное магнитное поле H=160А/м. Методом ДТМА в образце баритовой руды установлено наличие пирита и гематита. Пирит является парамагнитным минералом, но при его диссоциации, которая начинается при 400°С, высвобождается железо. Окисляясь, оно дает сильномагнитную магнетитовую фазу, что на температурной кривой (см. рис. 1) выражается в появлении характерного всплеска увеличения намагниченности пробы

Для того, чтобы подтвердить наличие этих фаз были использованы методы дифференциального термомангнитного анализа (ДТМА) и ЯГР-спектроскопии.

Сущность метода ДТМА заключается в изучении зависимости магнитных характеристик (в нашем случае – индуктивной намагниченности) от температуры. Физической основой метода ДТМА является наличие у ферромагнитных минералов таких первичных характеристик как точка Кюри и удельная намагниченность, однозначно и функционально связанных с составом и кристаллической структурой минералов и практически независимых от других факторов. При этом параметры кривых ДТМА так или иначе оказываются связанными с количеством содержащихся в пробах железосодержащих минералов. Анализ выполнялся на авторегистрирующих магнитных крутильных весах, основанных на методе Фарадея. Ре-

на кривых ДТМА первого нагрева. Далее при  $575^{\circ}\text{C}$  фиксируется точка Кюри магнетита, образовавшегося за счет продуктов диссоциации пирита. Запись изменения индуктивной намагниченности пробы при ее нагреве осуществляется в интегральной и дифференциальной формах. Экспериментально установлено, что амплитуды ( $A_{\text{инт}}$  и  $A_{\text{диф}}$ ) пиков увеличения намагниченности на этих кривых прямо пропорциональны количеству пирита в пробе [4]. Результаты измерений пересчитываются в проценты от массы пробы. Дифференциальная форма записи кривой ДТМА позволяет регистрировать пики, обусловленные присутствием пирита, начиная с  $0,05\%$ . Было определено содержание пирита в независимых навесках в различные периоды времени, получено среднее значение  $C_{\text{пир}}=3,55\%$ . Обнаружено также присутствие в анализируемой пробе гематита (по точке Кюри  $675^{\circ}\text{C}$ ). Определение его содержания не проводилось по следующим соображениям. Во-первых, маггемит, образующийся в процессе диссоциации пирита, термически неустойчив и необратимо переходит в гематит, терромагнитное поведение которого может проявиться на кривых ДТМА сходным с первичным гематитом (если он есть в пробе) образом, т.е. практически происходит наложение пиков обеих «генераций» гематита. Во-вторых, при относительно малых концентрациях (до 1 масс. %) слабомагнитных железосодержащих минералов, к которым относится гематит, определить его можно только приблизительно количественно и то при хорошей его раскристаллизации [4]. В исследуемой же пробе, судя по широкому спектру блокирующих температур, присутствует тонкодисперсный субоднородный гематит.

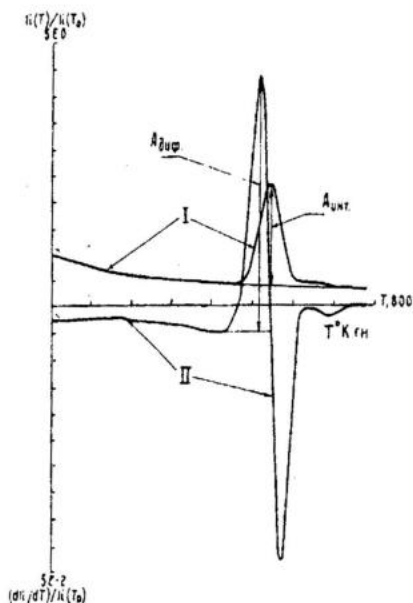


Рис. 1. Терромагнитные кривые стандартного образца баритовой руды.

I — интегральная кривая; II — дифференциальная кривая;  $A_{\text{инт}}$  и  $A_{\text{диф}}$  — интегральная и дифференциальная амплитуды пиков увеличения намагниченности пробы;  $T^{\circ}\text{K}_{\text{гн}}$  — точка Кюри гематита;  $I_i$  — индуктивная намагниченность;  $T$  — температура,  $t$  — время для устранения погрешностей измерения значений  $dI_i/dT$ , связанных с вариациями скорости нагревания.

ЯГР-спектр образца баритовой руды получен на ЯГР-спектрометре, работающем в режиме с постоянным ускорением на базе многоканального анализатора импульсов NTA-1024. Спектр представляет собой суперпозицию двух дублетов ионов  $Fe^{2+}$ . Более интенсивный дублет (85% общего железа) принадлежит ионам  $Fe^{2+}$  в структуре пирита и характеризуется следующими параметрами: квадрупольное расщепление  $\Delta=0,62$  мм/сек, изоморфный сдвиг относительно железа металлического  $\delta=0,30$  мм/сек, полуширина линии  $\Gamma=0,29$  мм/сек. Менее интенсивный дублет (15% общего железа) принадлежит ионам  $Fe^{2+}$  в структуре доломита и характеризуется следующими параметрами: квадрупольное расщепление  $\Delta=0,54$  мм/сек, изоморфный сдвиг относительно железа металлического  $\delta=1,20$  мм/сек, полуширина линии  $\Gamma=0,29$  мм/сек.

Таким образом, на основании обобщения и статистической обработки результатов количественного определения минерального состава стандартного образца баритовой руды, полученных методами рентгенографического, термического, дифференциального термомагнитного анализов и пересчетом данных химического анализов были установлены следующие концентрации минералов (в %): барит –  $47,4 \pm 1,3$ ; доломит –  $36,0 \pm 1,1$ ; кальцит –  $8,3 \pm 0,6$ ; кварц –  $2,9 \pm 0,3$ ; пирит –  $3,5 \pm 0,2$ ; гематит – 1,5.

### **Стандартный образец цеолитсодержащей карбонатно-кремнистой породы (ОСО288-99)**

Для разработки отраслевого комплексного стандартного образца был использован материал лабораторно-технологической пробы, отобранной на Татарско-Шатрашанском месторождении цеолитсодержащих карбонатно-кремнистых пород нижнемелового возраста, расположенном на юго-западе Республики Татарстан. По данным рутинного рентгенографического анализа основными минеральными компонентами материала пробы являются: опал-кristобалит-тридимитовая фаза, цеолит группы гейландита-клиноптилолита, кальцит, глинистые минералы (монтмориллонит, гидрослюда), кварц, полевые шпаты.

Одна из основных задач процесса аттестации фазового состава пробы состояла в достоверном определении аттестуемого содержания одного из основных компонентов этой породы – квазикристаллической фазы кремнезема – опал-кristобалит-тридимитовой (ОКТ) – фазы. Низкотемпературные ОКТ-фазы – это сложные композиции кристобалитовых, тридимитовых фрагментов и включений квазирентгеноаморфных масс кремнезема типа опала. Рентгенографически они проявляются как суперпозиция рефлексов  $\alpha$ -кristобалита,  $\alpha$ -тридимита и опала, образуя сложный дифракционный профиль с полушириной в пределах  $1,7-2,0$  °2 $\theta$ . Наличие в природных пробах различных форм кремнезема приводит к частичному или полному совпадению их основных дифракционных отражений, а также перекрыванию с рефлексами других минеральных фаз, например с цеолитом; глинистыми минералами, рис. 2. Отсутствие хорошо разрешенных

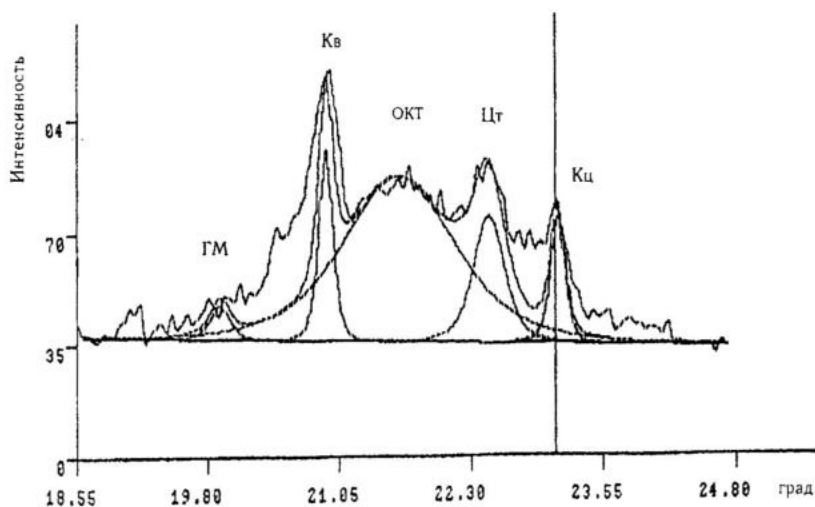


Рис. 2. Разложение мультиплета фрагмента дифракционного профиля стандартного образца цеолитсодержащей карбонатно-кремнистой породы.

Рефлексы: ГМ – глинистые минералы, Кв – кварц, ОКТ – опал-кristобалит-тридимитовая фаза, Цт – цеолит, Кц – кальцит.

пиков делает невозможным применение стандартных методик количественного анализа (внешнего или внутреннего стандарта, с известным коэффициентом массового поглощения и др.), использующих для расчетов интегральные интенсивности одиночных дифракционных линий. Поэтому были использованы нестандартные методические приемы разложения сложного дифракционного мультиплета и профильного рентгенографического анализа, адаптированные применительно к изучаемому объекту.

На дифрактограмме анализируемой пробы для количественного анализа в качестве информативного был выбран интервал отражений 18–25 °2θ Си-излучения, в котором проявляются по одному рефлексу от каждого из минералов, частично перекрывающемуся друг с другом (табл. 2, рис. 2). Обработка сложного рентгеновского профиля осуществляется по программе «разложение мультиплета», входящей в пакет программного обеспечения PDOS-1.1 управляющего комплекса стандартного отечественного дифрактометра ДРОН-4-07. Разложение мультиплета осуществляется методом наименьших квадратов и аппроксимирующей функции Пирсона VII. В результате работы программы получаем одновременно интегральные интенсивности, полуширины и угловые положения до 5 рефлексов кристаллических фаз (см. табл. 2). При этом следует строго соблюдать соответствие полуширины дифракционного пика эталона и одноименной фазы.

Расчет содержания каждой минеральной фазы производился с учетом массового коэффициента поглощения при помощи программы RKFA-

МС2, написанной одним из авторов по стандартной формуле РКФА [2]. Определенная таким образом концентрация ОКТ-фазы в стандартном образце цеолитсодержащей карбонатно-кремнистой породы составила 39,1%.

Таблица 2

**Дифрактометрические данные отражений минералов в мультиплете**

№ п/п	Минерал	Положение максимума пика		Интегральная интенсивность $I_{инт}$ , имп/сек	Полуширина пика $\beta$ , нм	Массовый коэффициент поглощения $\mu^*$ , см <sup>2</sup> /г
		угол $2\theta$	$d$ , нм			
1	Монтмориллонит	19,88	0,447	970	0,085	32,00
	Гидрослюда	19,98	0,444	230	0,035	42,80
2	Кварц	20,90	0,424	917	0,025	35,30
3	ОКТ-фаза	21,70	0,409	3272	0,200	35,30
4	Клиноптилолит	22,40	0,397	772	0,055	39,40
5	Кальцит	23,20	0,385	135	0,025	75,00

Другим способом определения содержания ОКТ-фазы было сопоставление экспериментального профиля информативного участка дифрактограммы с теоретическим. Для расчета теоретических рентгенограмм  $\alpha$ -тридимита,  $\alpha$ -кristобалита и опала был использован программный пакет DBWS-9411 [11], позволяющий провести уточнение структуры поликристаллов методом полнопрофильного анализа Ритвельда [12]. Результирующий профиль моделировался как суперпозиция аналитических рефлексов эталонов определяемых фаз компьютерным способом при помощи специальной программы RKFA-SM10 (разработка одного из авторов). Программа позволяет произвести графическое построение суммарного профиля по масштабированным эталонным рентгенограммам и сопоставить его с экспериментальным. Коэффициенты масштабирования (по сути – концентрации фаз) эталонных рентгенограмм выбираются исходя из оптимального описания суммарного профиля экспериментальной дифракционной кривой (рис. 3). При этом оказалось возможным не только оценить общее содержание ОКТ-фазы в стандартном образце, но и определить соотношение структурных модификаций кремнезема в ее составе. Графическое представление суммарного профиля информативного участка дифрактограммы стандартного образца (очищенного от кальцита соляно-кислотной обработкой) приведено на рис. 3. Содержание ОКТ-фазы, определенное таким способом, составило 42,9%; относительные концентрации структурных модификаций SiO<sub>2</sub> (в %): тридимит – 50, кристобалит – 10, квази-рентгеноаморфный опал – 40.

Описанные выше методические приемы рентгенографического количественного анализа явились основой разработки отраслевых инструкций НСОММИ N 44 [7] и N 46 [8].

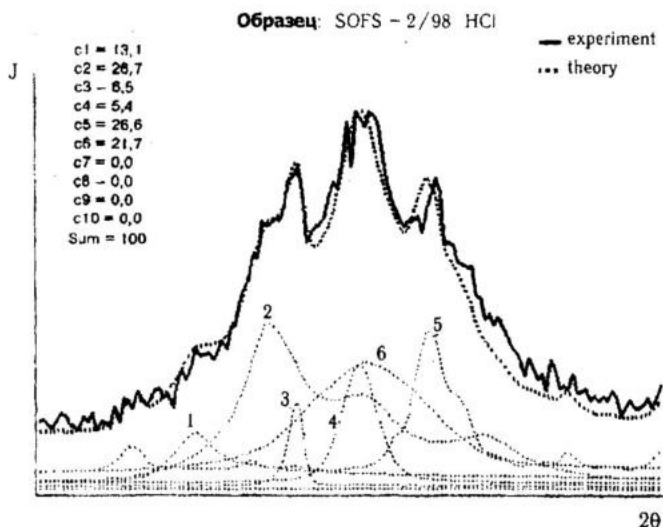


Рис. 3. Графическое представление суммарного профиля фрагмента дифрактограммы стандартного образца цеолитсодержащей карбонатно-кремнистой породы, обработанного соляной кислотой.

Концентрации: c1 – глинистые минералы, c2 – тримит, c3 – кварц, c4 – кристаллит, c5 – цеолит, c6 – квазиинтентноаморфный опал.

### Стандартный образец тальковой руды

Стандартный образец тальковой руды разрабатывался на каменном материале тальк-тремолитового Алгуйского месторождения (Кемеровская обл., Россия), находящегося в южной части складчатой системы Кузнецкого Алатау и приуроченного к древней коре выветривания. Пробы представляют собой рыхлые порошкообразные массы серого и светло-серого цвета, отобранные из забоя опытно-эксплуатационного карьера тальковой залежи. Основной минеральной фазой является тальк с примесью кварца.

При исследовании минерального состава тальковой руды рентгенографическим методом были использованы различные приемы и способы препарирования в зависимости от поставленной задачи.

Так, одним из требований ГОСТов и ТУ экологического качества тальковой руды и продуктов ее переработки является особо высокая чистота относительно асбестообразующего амфибола (не более 0,5 масс. %). По степени канцерогенности амфибол-асбест стоит на 6 месте из 320 основных наименований вредных примесей. Токсичность амфиболов связана с их составом, структурой, размерами, формой и удельной поверхностью частиц [13]. Контроль малых количеств асбеста химическими методами анализа невозможен из-за близости элементного состава талька и амфибола. Электронная микроскопия не обеспечивает должной воспроизводимости подсчета числа волокон из-за малого объема исследуемого препарата, т.е. непредставительности анализируемого материала. Поэтому наибо-

лее эффективным методом диагностики амфиболов и оценки их содержания в тальках явилась рентгеновская дифрактометрия.

Специфика оценки малых концентраций кристаллической фазы рентгеновским методом заключается в том, что присутствие в объекте достаточно большого количества кристаллических частиц в любых произвольных ориентировках – условие Дебая – может строго не выполняться, что соответственно резко снижает воспроизводимость экспериментальных данных. Единственным путем увеличения общего количества участвующих в дифракции кристаллов анализируемой фазы является задание им преимущественной пространственной ориентации и максимальное повышение плотности дифрактометрического препарата, т.е. дифрагирующего объема. При этом, естественно, соотношения интенсивностей рефлексов от различных кристаллографических плоскостей закономерно меняются. Эти изменения могут быть учтены, если известна метрика кристаллической решетки анализируемой фазы и направление или плоскость преимущественной ориентации частиц – ось или плоскость текстуры. Для амфиболов, обладающих совершенной спайностью по призме  $\{110\}$ , плоскостью текстуры становится направление вдоль указанных плоскостей. Кроме того, степень ориентированности частиц – коэффициент текстурирования – зависит от ряда факторов: однородности и способа приготовления пробы, концентрации минерала амфиболовой группы и морфологии его частиц, морфологии частиц талька. В нашем случае процедура определения коэффициента текстурирования, с учетом которого оценивается концентрация амфибола в пробе, значительно упрощается тем обстоятельством, что плоские сетки  $\{110\}$  и  $\{151\}$ , дающие наиболее интенсивные и удобные для измерения рефлексы (0,84 и 0,305 нм соответственно), практически перпендикулярны друг другу. Поэтому можно считать, что относительному увеличению количества участвующих в дифракции систем сеток  $\{110\}$  соответствует такое же уменьшение участвующих в дифракции систем сеток  $\{151\}$ .

Преимущественная пространственная ориентация кристаллитов амфибола и максимальное повышение плотности дифрагирующего объема осуществляется путем изготовления препарата, которая представляет собой таблетку, полученную в пресс-форме. Использование описанных процедур препарирования и математической обработки результатов позволяет обнаруживать и количественно оценивать малые концентрации (0,1–2,0%) амфибола в тальковых рудах и продуктах их переработки [5].

Для определения концентрации собственно талька в стандартном образце готовятся максимально разориентированные препараты. Тальк, имея весьма совершенную спайность по системе плоскостей  $\{001\}$ , в процессе приготовления препарата для съемки почти всегда произвольно текстурируется и получить хорошо воспроизводимый разориентированный препарат практически невозможно. При этом необходимо учитывать существование в природе двух крайних морфологических разновидностей талька: крупнокристаллических листовато-чешуйчатых и скрытокристаллических плотных (стеатитов), значительно различающихся по интенсив-

ностям аналитических базальных рефлексов. Для учета влияния преимущественной ориентировки частиц талька на интенсивность базальных рефлексов вводится коэффициент текстурирования  $t$ , представляющий собой отношение интегральных интенсивностей  $I_{020}$  к  $I_{002}$  (значения  $d$  соответственно 0,455 и 0,466 нм). Значения этого коэффициента существенно различаются в зависимости от способа препарирования и морфологии исследуемого талька. Для установления формы этой зависимости были проанализированы два эталонных образца талька: эталон № 1 – плотный массивный мономинеральный стеатит месторождения Киргитей (Красноярский край, Россия) и эталон № 2 – листовато-чешуйчатый мономинеральный тальк проявления Падос-Тундра (Мурманская обл., Россия).

Тальковая руда Алгуйского месторождения, являющаяся исходным материалом для создания стандартного образца фазового состава, по морфологическим и структурным (дифракционным) характеристикам представляет промежуточную разновидность между крупнокристаллическими чешуйчатыми и скрытокристаллическими разновидностями.

Многочисленные перенабивки и пересъемки эталонов показали четкую обратную взаимозависимость величины базальных рефлексов и коэффициента текстурирования  $t$ . При разных вариантах препарирования величина  $t$  изменяется от 0,01 до 3,0, а сумма интегральных интенсивностей рефлексов 001+003 (значения  $d$  соответственно 0,94 и 0,313 нм) – от 14000 до 1200 имп/сек. для обоих эталонов талька. Зависимость эта описывается уравнением регрессии:  $y=4522 \exp(-0,49 t)$ , где  $y$  – сумма интегральных интенсивностей рефлексов 001+003. Графически эта зависимость представлена на рис. 4. Интенсивность стандарта талька для коли-

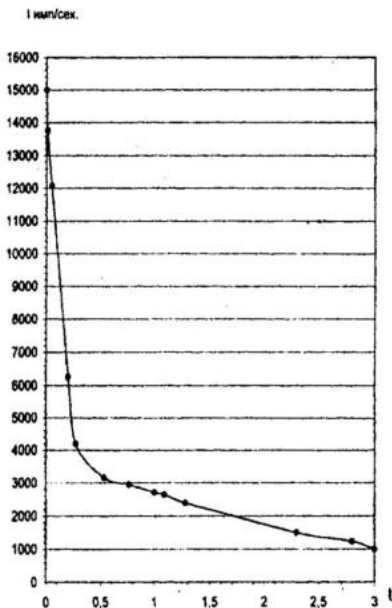


Рис. 4. График зависимости суммы интегральных интенсивностей рефлексов 001 и 003 талька от коэффициента текстурирования  $t$ .

качественного анализа подбирается «теоретически»: ее величина определяется по графику или рассчитывается по уравнению регрессии соответственно коэффициенту  $t$  в пробе. Для определения концентрации талька в стандартном образце готовятся разориентированные препараты, причем необходимо добиваться значения коэффициента  $t$  не менее 0,25, так как при высоких содержаниях талька возникают ошибки за счет резкого роста интенсивности аналитических рефлексов. Дальнейший расчет концентрации осуществляется обычным способом по программе RKFA-МС2 (разработка ЦНИИГеолнеруд).

Описанные методические приемы явились основой разработки двух отраслевых инструкций НСОММИ № 48 [9] и № 50 [3].

Авторы выражают благодарность сотрудникам института Г.Г.Ахманову, Н.Г.Васильеву, У.Г.Диганову, А.И.Шевелеву за предоставленный для создания стандартных образцов каменный материал и консультации.

### Литература

1. Атлас руд баритовых месторождений. / Г.Г.Ахманов, Н.Г.Васильев, Т.А.Булаткина, И.П.Егорова. // Под ред. Н.Н.Ведерникова. – Казань: Изд-во Казанского университета, 2000.
2. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. – М.: Недра, 1974.
3. Количественное определение талька в талькосодержащих породах рентгенографическим и термоаналитическим методами. Инструкция НСОММИ № 50. – М.: ВИМС, 2001.
4. Методика определения железа валового методом дифференциального термоманитного анализа (ДТМА) в образцах маложелезистого огнеупорного сырья на стадиях поиска и прогноза. Методические рекомендации НСОММИ № 125. – М.: ВИМС, 1998.
5. Определение микроконцентраций амфиболовых минералов в тальке методом рентгеновской дифрактометрии. / С.А.Волкова, Г.А.Кринари, Т.З.Лыгина и др. – Зав. лаборатория, 2000, № 6, стр. 3–8.
6. Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) с использованием метода внутреннего стандарта. Методические указания НСАМ № 21. – М.: ВИМС, 1984.
7. Рентгенографический количественный фазовый анализ по наложенным рефлексам на примере цеолитсодержащих пород. Инструкция НСОММИ № 44. – М.: ВИМС, 1995.
8. Рентгенографический количественный фазовый анализ форм кремнезема в кремнистых породах: опоках, трепелах, диатомитах. Инструкция НСОММИ № 46. – М.: ВИМС, 1997.
9. Рентгенографическое определение микроконцентраций амфиболов в продуктах переработки тальковых руд. Инструкция НСОММИ № 48. – М.: ВИМС, 1999.
10. Термический анализ карбонатных пород: Инструкция НСОММИ № 7Т. – М.: ВИМС, 1981.
11. Program DBWS-9411 for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. / Young R.A., Sakthivel A., Moss T.S., Paiva-Santos C.O. // School of Physics, Georgia Institute of Technology. Atlanta, USA, 1994
12. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. // J.Appl.Crystallogr., 1969, v. 2, № 2, p. 65–71.
13. Ross M. The «Asbestos» minerals: Definitions, description, modes of formaton, physical and chemical properties, and health risk to the mining community. «U.S.Dep.Commer.Nat.Bur.Stand.Spec.Publ.», 1978, № 506, 49–63.

*Н.С.Горская, Б.В.Фунтиков*

## **ПРОБЛЕМЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, ПЕРЕАТТЕСТАЦИИ И ПРИМЕНЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

*ИМГРЭ, Москва*

В статье рассматривается значение использования стандартных образцов (СО) химического состава многокомпонентных минеральных веществ для повышения точности (правильности и прецизионности) методов и результатов измерений; необходимость создания новых типов СО (расширение номенклатуры СО) пород, руд, почв и других природных веществ и увеличение числа аттестованных компонентов в каждом СО, повышение точности и надежности метрологических характеристик; а также целесообразность проведения дополнительного межлабораторного эксперимента с целью увеличения в СО числа аттестованных компонентов при работах по продлению срока действия ранее изготовленных СО.

Повышение качества информации о составе различных веществ и материалов, эффективность применения различных методов аналитической химии в науке и производстве, обеспечение единства измерений химического состава многокомпонентных минеральных веществ и природных объектов в значительной мере связаны с развитием метрологии анализа веществ и материалов. Одним из способов решения вопросов повышения точности (правильности и прецизионности) методов и результатов измерений является использование стандартных образцов химического состава веществ.

Начало работ по созданию стандартных образцов горных пород с установленными содержаниями главных, малых элементов и микропримесей относится к 1949 г. и связано с выпуском первых стандартных образцов (СО) гранита G-1 и диабазы W-1. В 1951 г. появилась первая публикация, в которой были приведены данные относительно методики приготовления СО, результаты межлабораторного эксперимента. Существенные расхождения аналитических данных, полученные в результате межлабораторного эксперимента, стали неожиданностью для аналитиков.

В процессе создания СО пород перед авторами разработок стояла задача: идти по пути либо приготовления синтетических образцов, в которых отклонение каждого компонента должно быть известно, либо создания СО естественных многокомпонентных минеральных веществ со всеми вытекающими затруднениями в установлении содержаний исследуемых компонентов. Вопрос был решен в пользу второго способа, так как синтетический образец не мог бы соответствовать в полной мере физико-химическим свойствам естественной породы и удовлетворять требованиям различных методов измерений.

60-е годы XX столетия стали временем интенсивного развития работ, направленных на создание СО минеральных веществ. К 1970 г. было создано около 40 СО горных пород и порядка 10 СО мономинеральных веществ. Стандартные образцы разработаны в Канаде, Великобритании, Колумбии, Швейцарии и других странах.

У нас в стране работы проводятся с середины 50-х годов, первыми были 12 СО, аттестованных по содержанию Zr, Nb, Ta, Be, Li, Sn. Указанные образцы выпущены в небольших количествах (30–50 кг) и быстро разошлись по аналитическим лабораториям НИИ и геологических управлений. Проведенные работы показали актуальность подобного рода исследований и выявили большую заинтересованность в СО аналитической службы страны.

Существенным недостатком этой работы явилось то, что созданные СО не были обеспечены метрологической аттестацией и обслуживанием и выпущены в небольших количествах.

В Бронницкой геолого-геохимической экспедиции ИМГРЭ работы по созданию стандартных образцов проводятся с 1970 г. За эти годы разработано более 20 государственных стандартных образцов (ГСО) горных пород, руд, почв.

### Разработанные стандартные образцы в БГЭ

№ п/п	Стандартный образец	Номер по Госреестру	Количество аттестованных компонентов
1	Пегматит – «1 Б»	706-75	14
2	Гранитоид – «2 Б»	707-75	26
3	Полиметаллическая руда	СТ СЭВ 5749-86	9
4		Железная руда – «3Д»	
5	Слюдисто-полевошпат-гентгельвиновая руда	1195-77	11
6		Апатитовая руда – «АР»	
7	Апатитовый концентрат – «АК»	2156-81	21
8		Фосфорит	
9	Карбонатит	СТ СЭВ 5750-86	24
10		Контактово-метасоматическая порода	
11	Фосфорит «Каратау»	4115-87	18
12	Пегматит – «2»	4390-88	23
13	Кимберлит – «КДА»	4394-88	21
14	Кимберлит – «КМБ»	4480-89	15
15	Почва чернозем пахотного слоя – «ПЧП-1»	6318-92	27
16	" чернозем подпахотного слоя – «ПЧС-2»	8041-94	24
17	" тундровая – «ПКП»	8042-94	24
18	" дерново-подзолистая – «ПДП»	8043-94	20
19	" лессовая – «ПЛТ»	8044-94	20
20	" лессовый суглинок (солончак) – «ПСТ»	7184-95	24
21	" дерново-подзолистая – «ПДПВ»	7185-95	22
		7186-95	23
		7187-95	22
		8097-2002	19

Работы по созданию стандартных образцов химического состава проводятся в соответствии с ГОСТ 8.315-97 «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов».

## **Разработанные стандарты образцов в ББГЭ**

Признак, определяющий уровень признания (утверждения) СО и область его применения – категория стандартного образца.

Вышеуказанным ГОСТом регламентированы следующие категории СО:

*Межгосударственный СО (МСО)* – стандартный образец, созданный в порядке сотрудничества в рамках СНГ, признанный в соответствии с правилами, установленными Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации, и применяемый в межгосударственных отношениях и во всех областях народного хозяйства стран, присоединившихся к его признанию.

*Государственный стандартный образец (ГСО)* – стандартный образец, признанный национальным органом по стандартизации, метрологии и сертификации, применяемый во всех областях народного хозяйства страны, включая сферы распространения государственного метрологического контроля и надзора.

*Отраслевой стандартный образец (ОСО)* – стандартный образец, утвержденный органом, наделенным соответствующими полномочиями от Государственного органа управления или от объединения юридических лиц, применяемый на предприятиях и в организациях отрасли или объединения юридических лиц, утвердивших СО.

*Стандартный образец предприятия (организации) (СОП)* – стандартный образец, утвержденный руководителем предприятия (организации) и применяемый в соответствии с требованиями нормативных документов предприятия (организации), утвердившего СО.

Разработка стандартных образцов – длительный, трудоемкий и дорогостоящий процесс, включающий в себя следующие этапы:

- разработка технического задания на СО, включающего проект программы или методики аттестации;
- проведение исследований и экспериментальных работ по изготовлению СО;
- установление метрологических характеристик СО в соответствии с программой и методикой аттестации; метрологическая аттестация СО основана на использовании результатов измерений, выполненных независимо в нескольких лабораториях с применением одного или нескольких методов;
- разработка технической и нормативной документации на СО, оформление отчета о разработке СО;
- проверка технической документации на СО и метрологическая экспертиза документации на СО;
- утверждение СО, его регистрация.

Стандартные образцы предназначены для применения в системе обеспечения единства измерений для:

- проверки, калибровки, градуировки средств измерений;

– метрологической аттестации методик выполнения измерений (МВИ);

– контроля погрешностей методик выполнения измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами, а также для других видов метрологического контроля.

Значение и роль стандартных образцов особенно усиливаются с введением в действие ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

С введением в действие указанного ГОСТа вносятся изменения в содержание работ по разработке новых и пересмотре действующих методик выполнения измерений (МВИ) состава и свойств веществ и материалов.

Обязательным этапом разработки становится организация и проведение в соответствии с международными правилами межлабораторных экспериментов по оценке точности (правильности и прецизионности) разработанной МВИ с целью установления характеристик составляющих погрешности (систематической и случайной) и апробация МВИ в ряде лабораторий на стадии разработки. Целью межлабораторных экспериментов является количественная оценка правильности и прецизионности методов и результатов измерений, оценка значения систематической погрешности метода измерений и установление, является ли она статистически значимой, оценка систематической погрешности лаборатории, другие метрологические характеристики.

Проведение межлабораторного эксперимента при разработке новых методов анализа, аттестации методик выполнения измерений осуществляется на основе анализа материала шифрованных проб стандартных образцов.

Стандартные образцы, используемые в межлабораторном эксперименте, должны удовлетворять следующим требованиям:

– стандартный образец должен быть гомогенным;

– стандартный образец должен иметь известные характеристики, соответствующие уровню измеряемой характеристики, на котором предполагается применить стандартный метод измерений, например, уровню концентрации;

– в оценочный эксперимент необходимо включить серию стандартных образцов, каждый из которых соответствует отличному от другого уровню характеристики, поскольку систематические погрешности стандартного метода измерений могут быть различными на разных уровнях;

– стандартный образец должен иметь матрицу, как можно более близкую к матрице материала, испытываемого стандартным методом измерений;

– количество стандартного образца должно быть достаточным для выполнения полной программы эксперимента;

– стандартный образец должен иметь стабильные характеристики в течение всего эксперимента.

Аналитическая служба системы МПР имеет порядка 400 типов различных стандартных образцов горных пород, руд, продуктов технологиче-

ской переработки, почв. Это государственные и отраслевые стандартные образцы, изготовленные в различных отраслях страны в 70–90-е гг. XX столетия. Однако срок действия большинства из них (более 300) истек. Поэтому номенклатура СО, используемых при проведении различных исследований, в настоящее время весьма ограничена.

Таким образом, задачи, которые стоят перед разработчиками СО, – создание новых типов СО (расширение номенклатуры СО) пород, руд, почв и других природных веществ, увеличение числа аттестованных компонентов в каждом СО, повышение точности и надежности метрологических характеристик.

Как показывает практика разработки СО природных веществ, получить достаточное для аттестации количество независимых результатов для целого ряда элементов – очень сложная задача.

Это связано с тем, что мало организаций, где на хорошем уровне поставлены методики анализа кларковых содержаний многих элементов; кроме того, даже имея значительное число независимых средних результатов из-за большого расхождения между ними не удастся установить их содержание с погрешностями, удовлетворяющими метрологическим требованиям.

Поэтому целесообразно наряду с исследованием стабильности и продлением срока действия ранее изготовленных СО проводить дополнительно межлабораторный эксперимент с целью увеличения в них числа аттестованных компонентов. Это имеет особое значение для СО, пользующихся популярностью у аналитиков (матрицы СО соответствуют широко распространенным и часто анализируемым природным веществам) и имеющих достаточно большой запас материала.

В.Е.Ерохин<sup>1</sup>, Н.Ф.Тихонова<sup>2</sup>, Е.Д.Сынгаевский<sup>2</sup>,  
С.Н.Петрова<sup>2</sup>, А.П.Глухов<sup>2</sup>

### **ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ И АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА, КИСЛОРОДА И СЕРЫ**

<sup>1</sup>ВИМС, Москва

<sup>2</sup>ЦНИГРИ, Москва

Развитие масс-спектрометрического анализа изотопов легких и других исследуемых элементов потребовало разработки стандартных образцов изотопного состава (СО ИС), которые обеспечивают единство и правильность результатов измерений относительного изотопного состава, градуировку и поверку масс-спектрометров, выполнение контрольных анализов. Разработки были выполнены Национальным Бюро стандартов США, Международным агентством по атомной энергетике (МАГАТЭ), Национальной академией наук (ГДР), а также научно-исследовательскими организациями Министерства геологии СССР [1, 4, 5, 10, 11]. В работе обобщается опыт применения и аттестации комплекта стандартных образцов изотопного состава углерода и кислорода (мрамор – МСА-7; реактив – МСА-8; карбонатит – МСА-9), серы (пирит – МСА-1; морской сульфат – МСА-3) и аргона (биотит – МСА-11), результаты поверки масс-спектрометрической аппаратуры и стандартизации измерений. Поэтому в качестве первостепенных вопросов выдвигаются однородность и постоянство аттестуемых величин изотопного и химического состава СО ИС.

### **Состояние вопроса однородности СО ИС**

Проверка химической и изотопной однородности карбонатного материала осуществлялась после изготовления вещества СО ИС, которое усреднялось на установке гомогенизации с проверкой однородности стронция рентгеноспектральным и бария рентгенорадиометрическим методами. Однородность СО ИС подтверждается по схеме однофакторного дисперсионного анализа, выполненного З.С.Панкратовой (Наро-Фоминская КЭ ВИМСа) [5]. Дополнительно изучалось вещество карбонатита МСА-9, где люминесцентно-микроскопическим методом различаются три генерации кальцитов, обладающие характеристичным свечением (фиолетовый, малиновый, красный), которые имеют идентичный изотопный и элементный состав (табл. 1). Результаты контрольных анализов стронция и бария подтверждаются на многоканальном кремниевом-полупроводниковом детекторе спектрометра DSPEC, фирмы Ортек (аналитик В.М.Кулигин). Показано, что средние концентрации элементов-примесей и стандартные отклонения (0,0967 и 0,1406) мало отличаются от значений однородного материала.

Зависимость между кристаллографическими зонами минералов и изотопным составом элементов отмечается в ряде работ, в том числе уточняется распределение величин  $\delta^{18}\text{O}$  в кварце и  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в кальците [9, 12, 14], величин  $\delta^{34}\text{S}$  в пирите, галените и халькопирите [13]. Было

выявлено, что зоны, отнесенные по кристаллографическим граням скаленоздра и ромбоэдра кристаллов кальцита, характеризуются неоднородностью изотопного состава углерода и кислорода. Точки отбора располагаются на расстоянии от 40 до 2700 микрон друг от друга. Вещества анализировались плазменным атомно-адсорбционным методом на распределение элементов-примесей (Sr, Mg, Mn, Fe) и масс-спектрометрическим методом на изотопный состав углерода и кислорода. Отклонения от средних величин  $\delta^{13}\text{C}$  составляют ( $\Delta^{13}\text{C} \approx 0,26\%$ ) и  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\Delta^{18}\text{O} = 0,55 \pm 2,2\%$ ) и не коррелируются с содержанием и отклонением от среднего значения элементов примесей (Mn  $\leq 20$ , Mg  $\leq 300$  ppm). Методика ионного плазменного микроанализатора «SHRIMP» [13] обеспечивает точечный анализ материала, который испаряется из кратера диаметром до 25 и глубиной до 5 микрон. Указанные исследования иллюстрируют вариативность изотопного состава серы пирита (до 11%), халькопирита и галенита (до 21%) в полисульфидных жилах при обычных изменениях около 8% по контакту сульфидных минералов. Обобщая результаты опубликованных экспериментальных работ, наблюдений и опыт изучения состава вещества, авторы приходят к заключению, что распределение изотопов контролируется механизмом роста кристаллов за счет различной энергии кристаллической решетки граней.

Таблица 1

**Результаты изучения состава фракций кальцита стандартных образцов изотопного состава углерода и кислорода МСА-7, МСА-8, МСА-9**

Название	Среднее	Стандартное отклонение	Название	Среднее	Стандартное отклонение
Общий гомогенизированный и аттестованный МСА-7, n=22			Общий гомогенизированный и аттестованный МСА-8, n=37		
$^{13}\text{C}$	+21,9	0,052	$^{13}\text{C}$	-31,47	0,1623
$^{18}\text{O}$	+21,81	0,163	$^{18}\text{O}$	+16,09	0,1028
Sr, %	0,0131	0,0005	Sr, %	0,041	0,001
Sr*, %	0,0107		Sr*, %	0,036	
Ba, %	0,011	0,0003	Ba, %	0,355	0,008
Ba*, %	0,011		Ba*, %	0,41	
Общий гомогенизированный и аттестованный МСА-9, n=20			Фракция «красный» кальцит МСА-9, n=8		
$^{13}\text{C}$	-6,15	0,0967	$^{13}\text{C}$	-6,238	0,0893
$^{18}\text{O}$	7,08	0,1453	$^{18}\text{O}$	7,107	0,1728
Sr, %	0,6738	0,01443	Sr, %	0,6798	0,1645
Sr*, %	0,542				
Ba, %	0,0450	0,0023	Ba, %	0,0444	0,00269
Ba*, %	0,4165				
Фракция «малиновый» кальцит, n=6			Фракция «фиолетовый» кальцит, n=6		
$^{13}\text{C}$	-6,222	0,1048	$^{13}\text{C}$	-6,15	0,0305
$^{18}\text{O}$	7,165	0,1855	$^{18}\text{O}$	7,16	0,1379

\* Контрольный анализ, выполненный в 2002 г.

Выполнение изотопных исследований, сравнение результатов поверки и проведение контрольных анализов опирались на кислотный метод как основной для выделения, подготовки и очистки рабочего газа при разложении карбонатов [7]. Аналитические данные получены на масс-спектрометрической аппаратуре ММ-602D, МИ-1201В, МАТ-260, Дельта-Е, МИ-1330. Основные данные получены авторами на масс-спектрометрической аппаратуре МИ-1201В и ММ-602D «Майкромасс». Контрольные испытания, градуировка и поверки масс-спектрометрической и вспомогательной аппаратуры проводились в установленном порядке согласно ГОСТ, результаты которых обобщались раз в год. Поверка масс-спектрометра МИ-1201В осуществляет РОСТЕСТ ежегодно, начиная с 1998 г., с выдачей свидетельства на аппаратуру как средства измерения. Комплекс аппаратуры изотопно-геохимических методов входит в аналитический центр ЦНИГРИ, на который выдан аттестат аккредитации и зарегистрирован в Государственном реестре № РОСС RU.0001.511741. Масс-спектрометр ММ-602D «Майкромасс» внесен решением Госстандарта СССР (№ 169) в Государственный реестр средств измерения под регистрационным № 8876-82 со сроком действия 15 лет. Собранные результаты поверки и измерений относительного изотопного состава серы, углерода и кислорода СО ИС (пирит – МСА-1; сульфат – МСА-3; мрамор – МСА-7; реактив – МСА-8; карбонатит – МСА-9) обобщены в табл. 2–5. Результаты контрольных и аттестационных анализов приводятся к общепринятой международной шкале величины  $\delta^{13}\text{C}$  PDB и  $\delta^{18}\text{O}$  SMOW, а также даются основные статистические характеристики: среднее значение, дисперсия, медиана, среднеквадратичное отклонение и др.

При изотопных исследованиях наибольшее распространение получили СО ИС углерода (REF-1), углерода и кислорода карбонатов (КН-2; NBS-17), а также (МСА-7; МСА-8; МСА-9) и другие (рис. 1). Отрывочная информация и отсутствие оценки сравнения результатов затрудняет характеристику надежности правильности измерений других разработок СО ИС. Разработанный при участии авторов комплект стандартных образцов МСА нашел применение в ряде лабораторий России и других стран, что обеспечивает сравнительный материал.

Полученные аттестованные характеристики относительного изотопного состава углерода и кислорода СО ИС составляют диапазон величин  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  соответственно (‰):

для мрамора – МСА-7 от +1,52 до +3,34 и от +20,41 до +22,98,  
для реактива – МСА-8 от –29,46 до –31,93 и от +15,52 до +17,83,  
для карбонатита – МСА-9 от –5,90 до –6,73 и от +6,14 до +8,47,  
для известняка – КН-2 от +0,90 до +2,63 и от +26,97 до +28,40.

Компонентный состав (масс. %) высушенных при 105°C веществ остается постоянным согласно определениям плазменно-спектральным методом.

Таблица 2

**Результаты режимных анализов стандартных образцов  
изотопного состава серы пирита МСА-1 и морского сульфата МСА-3**

№ п/п	Дата	МСА-1 $\delta^{34}\text{S}$ , ‰	Дата	МСА-3 $\delta^{34}\text{S}$ , ‰
1	1998	-2,53	2002	+20,74
2	"	-2,42	"	+21,01
3	"	-3,27	"	+21,74
4	"	-3,26	"	+18,25
5	"	-2,80	"	+19,60
6	"	-3,30	"	+19,75
7	"	-2,42	25.11.98	+20,30
8	"	-2,92	"	+20,20
9	"	-2,55	"	+20,00
10	"	-2,91		
11	"	-2,44		
12	"	-3,20		
13	"	-3,10		
14	"	-2,20		
15	"	-1,80		
16	"	-2,80		
17	"	-2,10		
18	"	-1,50		
<i>Статистические характеристики СО ИС</i>				
Среднее значение		-2,64		20,177
Дисперсия		0,270		0,966
Абсолютное среднеквад- ратичное отклонение		0,520		0,983
Медиана		-2,675		20,2
Мода		-2,42		20,2
Количество данных		18		9

**Обсуждение результатов  
аттестации и поверки СО ИС**

Согласно известным приемам [1, 2, 8] статистическая обработка результатов измерений и расчет аттестуемых величин  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ : мрамора – МСА-7; реактива – МСА-8; карбоната – МСА-9; известняка – КН-2 и величин  $\delta^{34}\text{S}$ : пирита – МСА-1; сульфата – МСА-3 включает:

- установление средних значений аттестуемых характеристик;
- определение вариаций и постоянства величин во времени работы;
- рассмотрение аномальных результатов-промахов;
- оценка взаимосвязи результатов измерения величин  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  ‰;
- линейность и пропорциональность величин  $\Delta^{13}\text{C}$  и  $\Delta^{18}\text{O}$  между аттестованными и проверяемыми величинами СО ИС.

**Результаты поверки контрольных и аттестационных анализов стандартных образцов изотопного состава углерода и кислорода МСА-7, МСА-8**

№ п.п.	Дата	МСА-7		Дата	МСА-8	
		$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰		$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰
1	05.06.02	+2,20	+22,10	03.11.02	-31,60	+17,60
2	24.05.02	+2,21	+22,10	"	-31,92	+17,63
3	16.05.02	+2,17	+21,80	"	-31,76	+16,63
4	08.04.02	+2,15	+22,16	05.06.02	-30,90	+16,10
5	"	+2,20	+22,25	24.05.02	-31,50	+16,20
6	"	+2,04	+21,95	16.05.02	-30,80	+16,10
7	"	+2,12	+22,61	09.04.02	-30,60	+17,70
8	"	+1,52	+21,55	"	-29,70	+17,83
9	22.06.01	+2,58	+21,77	"	-31,76	+16,88
10	"	+3,05	+22,00	"	-31,47	+17,35
11	"	+3,01	+22,43	25.06.01	-31,14	+15,55
12	"	+2,91	+22,09	"	-31,50	+16,79
13	"	+1,99	+22,41	"	-31,39	+16,79
14	"	+3,34	+22,49	"	-30,75	+17,24
15	"	+1,81	+21,40	"	-31,53	+16,81
16	"	+2,90	+22,98	"	-31,45	+15,81
17	17.12.98	+2,71	+21,10	"	-31,71	+17,04
18	"	+2,68	+20,90	"	-31,93	+16,69
19	"	+2,75	+20,91	09.11.00	-31,51	+17,03
20	"	+2,12	+21,19	"	-31,25	+15,32
21	15.12.98	+1,89	+20,89	02.11.00	-31,25	+15,52
22	"	+2,02	+20,41	16.12.91	-31,80	+15,94
23	"	+1,52	+21,92	15.12.91	-31,54	+16,03
24	12.10.98	+1,85	+21,73	12.02.91	-31,50	+17,06
25	"	+1,82	+20,97	23.07.90	-31,12	+16,13
26	17.12.91	+3,05	+22,36	"	-31,53	+16,36
27	16.12.91	+2,82	+21,22	15.06.90	-29,46	+16,79
28	27.07.90	+2,15	+21,31			
29	15.06.90	+1,76	+20,95			
30	12.06.90	+2,44	+21,48			

*Статистические характеристики СО ИС*

Среднее значение	2,326	21,714		-31,273	16,627
Дисперсия	0,243	0,400		0,357	0,492
Абсолютное среднеквадратичное отклонение	0,493	0,633		0,598	0,702
Медиана	2,185	21,785		-31,50	16,79
Мода	2,20	22,10		-31,50	16,79
Количество данных	30	30		27	27

Рассматриваются случаи аномальных результатов (промахи) величин относительного изотопного состава углерода и кислорода, опираясь на статистические характеристики и возможные их причины. Выбровка аномальных результатов и уточнение аттестационных величин  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$

Таблица 4

**Результаты поверки контрольных и аттестационных анализов  
стандартных образцов изотопного состава углерода и кислорода  
МСА-9, КН-2**

№ п/п	Дата	МСА-9		Дата	КН-2	
		$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$		$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$
1	03.11.02	-5,95	+6,14	08.04.02	+1,42	+27,24
2	05.06.02	-6,20	+7,10	"	+1,48	+28,40
3	24.05.02	-6,20	+7,20	"	+1,14	+27,65
4	16.05.02	-5,90	+7,10	"	+2,20	+28,10
5	10.04.02	-6,68	+8,21	"	+1,14	+28,00
6	"	-6,09	+7,94	"	+2,43	+27,37
7	"	-5,90	+8,42	"	+1,83	+27,77
8	"	-6,21	+7,96	"	+1,93	+27,83
9	08.04.02	-6,36	+8,22	"	+0,90	+27,39
10	"	-6,71	+8,26	"	+1,67	+28,11
11	"	-6,73	+8,47	"	+2,04	+28,18
12	17.12.91	-5,92	+7,66	"	+1,13	+27,51
13	10.04.91	-6,16	+7,42	"	+1,99	+27,75
14	"	-6,32	+7,04	"	+1,38	+27,43
15	"	-6,30	+7,36	09.11.00	+1,67	+27,61
16	1991	-6,30	+7,15	"	+1,90	+26,97
17	"	-6,31	+7,10	11.11.00	+2,63	+28,02
18	"	-6,33	+7,28	09.11.00	+2,19	+27,92
19	"	-6,05	+6,86	11.11.00	+1,81	+27,67
20	"	-6,00	+7,22	17.12.98	+1,89	+27,72
21	"	-6,27	+6,94			
22	"	-6,34	+7,15			
23	"	-6,44	+7,32			
24	"	-6,31	+7,30			
25	"	-6,35	+7,21			
26	"	-6,28	+7,04			
27	"	-6,28	+7,16			
28	"	-6,32	+6,94			
29	"	-6,24	+7,07			
30	"	-6,35	+7,15			
31	"	-6,41	+7,11			
32	"	-6,35	+7,10			

*Статистические характеристики СО ИС*

Среднее значение	-6,268	7,363		1,738	27,732
Дисперсия	0,043	0,270		0,213	0,124
Абсолютное среднеквадратичное отклонение	0,208	0,520		0,461	0,353
Медиана	-6,30	7,18		1,82	27,735
Мода	-6,35	7,10		1,14	
Количество данных	32	32		20	20

Таблица 5

**Результаты межлабораторной аттестации СО ИС углерода и кислорода  
MCA-7, MCA-8, MCA-9**

Шифр лаборатории	MCA-7		MCA-8		MCA-9	
	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰
1	+2,317	+21,732	-31,264	+16,774	-6,297	+7,431
2	+2,444	+21,464	-31,348	+16,569	-5,950	+6,140
3	+2,193	+22,000	-31,067	+16,133	-6,100	+7,133
4	+2,197	+21,177	-31,095	+15,135	-6,155	+6,805

Список лабораторий участников контрольных и аттестационных анализов СО ИС: Геологический институт АН РФ; Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья; Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов; Геологический институт Бурятский научный центр АН РФ; Всероссийский научно-исследовательский институт природного газа; Всероссийский научно-исследовательский институт гидрогеологии и инженерной геологии; Институт геологии и геофизики СО АН РФ; Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья (Томское отделение); Институт геологии АН Эстонии.

Таблица 6

**Результаты статистической обработки комплекта  
стандартных образцов изотопного состава**

Статистические характеристики	MCA-7		MCA-8		MCA-9	
	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰
Медиана	2,19	21,79	-31,50	16,79	-6,30	7,18
Среднее значение, С	2,326	21,714	-31,273	16,627	-6,268	7,363
Дисперсия, D	0,243	0,400	0,357	0,492	0,043	0,270
Абсолютное среднеквадратичное отклонение, $\sigma$	0,493	0,633	0,598	0,702	0,208	0,520
Мода	2,20	22,10	-31,50	16,79	-6,35	7,10
Суммарная случайная ошибка	0,499	0,634	0,616	0,905	0,236	0,585
Абсолютное системное отклонение, d	0,116	-0,126	0,187	0,587	-0,118	0,283
t-критерий	1,289	1,090	1,625	4,342	3,209	3,073
W-критерий	0,945	0,971	0,755	0,966	0,515	0,341

и  $\delta^{18}\text{O}$  проводились с помощью критериев Смирнова-Груббса и Диксона, а совокупность средних значений рассматривалась согласно критерию Шапиро-Уилки (W критерий) и методу медиан Ходжеса-Лемана (см. табл. 3-4, 6). Расхождения аттестованных характеристик СО ИС превышают табличные значения Q (P, p) и для проверки гипотезы о случайном характере отклонения и аномальности результатов при доверительной вероятности  $P=0,9$  требуется сокращение выборки. Подобное распределение аномальных результатов составляет максимальное число 7 промахов для СО ИС

кислорода МСА-8, для СО ИС серы МСА-3-1, МСА-1-3 промаха. Отбраковка промахов, минимальных и максимальных значений приводит к величинам аттестуемых характеристик (см. табл. 3–6). Результаты по изотопному составу серы ограничиваются опытом применения в одной лаборатории и ее окончательными оценками.

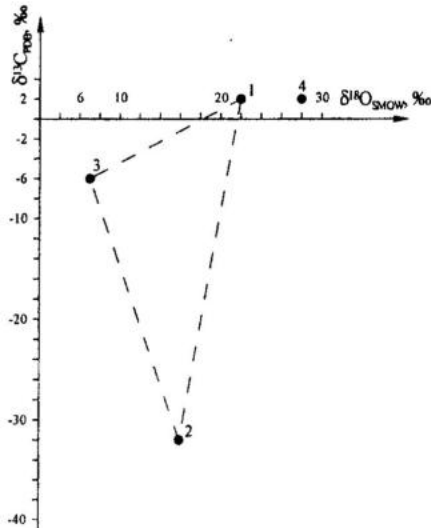


Рис. 1. Соотношение аттестованных величин изотопного состава углерода и кислорода стандартных образцов изотопного состава.

1 – МСА-7; 2 – МСА-8; 3 – МСА-9; 4 – КН-2.

Другое отличие результатов контрольных анализов и поверки заключается в отчетливой асимметрии полученных данных, что обусловлено технологией выделения элементов на изотопный анализ и особенностями ионно-оптических систем используемых масс-спектрометров [3, 4, 6]. Указанные значения согласуются с результатами метрологии, испытаний и поверки важнейших технических характеристик масс-спектрометров и вспомогательного оборудования. Сравнение результатов анализа величин  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  ряда СО ИС осуществлялось в течение длительного времени (1990–2002 гг.) при сходных режимах измерений (см. табл. 4). Обобщая данные, следует отметить преимущества оценок аттестованных характеристик методом медиан Ходжеса-Лемана.

Суммируя результаты межлабораторных сравнений, поверки и аттестации созданного комплекта стандартных образцов изотопного состава углерода и кислорода: мрамор – МСА-7; реактив – МСА-8; карбонатит – МСА-9, отмечается хорошее согласование аттестованных характеристик. Величины среднеквадратичного отклонения находятся в пределах погрешности и воспроизводимости методик выделения элементов для изотопного анализа, и аттестованные характеристики являются надежным для дальнейшего использования стандартных образцов МСА-7, МСА-8 и МСА-9 для изотопного анализа углерода и кислорода (см. табл. 6, рис. 1).

## Выводы

Принять аттестованные величины  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  СО ИС МСА по значению медианы.

Рекомендуется проводить межлабораторную аттестацию СО ИС не реже одного раза в 10 лет.

Следует исключить использование вскрытой упаковки СО ИС в сроки более 3 лет, которые отмечаются для упаковок МСА-1, МСА-3, МСА-8. Последующее хранение и использование СО ИС необходимо приводить в таре (ампулы), расфасованной по 1–5 г.

Авторы выражают глубокую благодарность В.М.Кулигину, В.Н.Кулешову, Н.Л.Падалко, В.А.Полякову за проведение аналитических работ, выполнение контрольных анализов, полезные советы и критические замечания при обсуждении материалов.

## Литература

1. Герстенбергер Х., Херман М. КН-2 новый  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  и  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  стандарт для масс-спектрометрического анализа геологических проб. // Геохимия, 1984, № 12, с. 1338–1340.
2. ГОСТ 8.531-85. Однородность стандартных образцов дисперсных материалов. Методика выполнения измерений. – М.: Изд. Стандартов, 1985.
3. Заури Н.М., Сынгаевский Е.Д., Ляшенко Л.Л., Васюта Ю.В. Нетрадиционные методы анализа – масс-спектрометрические и геохимические системы очистки и контроля экологически вредных компонентов. // ДАН., 1998, т. 360, № 3, с. 383–385.
4. Мальцев В.И., Ерохин В.Е. Межлабораторная аттестация СО МСА-11. // Всес. школа-семинар. Методы изотопной геологии. Звенигород. Тез. докл. – 1987, с. 141–142.
5. Сынгаевский Е.Д. Разработка стандартных образцов изотопного состава углерода и кислорода МСА-7 и МСА-8. // Геохимия, 1991, № 12, с. 1791–1795.
6. Сынгаевский Е.Д., Александров Е.П. Исследования аналитических характеристик прецизионного масс-спектрометра ММ-602D Майкромасс. // Тезисы докл. VIII Всес. симпозиума по стабильным изотопам в геохимии. – М.: 1980, с. 262–263.
7. Сынгаевский Е.Д., Черникова Н.С. Методические указания. Кислотная методика разложения карбонатов для изотопного анализа углерода и кислорода. – М.: НСАМ, 1989.
8. СТ-СЭВ 5892-87. Стандартные образцы. Методика изготовления и аттестации стандартных образцов состава горных пород и минерального сырья. – М.: Изд. Стандартов, 1987.
9. Frank T.D., Lyons T.M., Lahmann K.C. Isotopic evidence for the paleoenvironmental of the mesoproterozoic Helena formation, Belt supergroup, Montana, USA. // Geoch. et Cosmochim. Acta. 1997, vol. 61, № 23, p. 5023–5041.
10. Friedman I., O'Neil I.R. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. // Geol. Surv. Prof. Paper. 1977, 440-kk.
11. Hoefs J. Stable isotope geochemistry. 4<sup>th</sup> compl. Rev and enlage. – Berlin: Springer, 1997, p. 202.
12. Klein R.T. Isotopic homogeneity among nonequivalent sectors of calcite. // Geology, 1995, v. 23, № 7, p. 633–636.
13. McKibben M., Eldridge C.S. Microscopic sulfur isotope variations in ore minerals from the viburnum trend, southeast Missouri: A SHRIMP study. // Econ. Geology, 1995, vol. 90, № 2, p. 228–245.
14. Rosenbaum J.M. Gaseous, liquid and supercritical fluid  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ : oxygen isotope fractionation behavior. // Geochim. et Cosmoch. Acta. 1997, vol. 61, № 23, p. 4993–5003.

*В.А. Пономарчук, В.И. Сотников,  
Ю.Н. Лебедев, В.Ю. Киселева*

**ЛИМИТИРУЮЩИЕ ПРЕЦИЗИОННОСТЬ ФАКТОРЫ  
В  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ  
РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ  
ШАХТАМИНСКОГО СИ-МО МЕСТОРОЖДЕНИЯ,  
ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)**

*Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН,  
Новосибирск*

Проведено геохронологическое исследование Шахтаминского Си-Мо-порфинового рудного узла. Вмещающие месторождение основные породы, в частности габброиды, внедрились предположительно в интервале 193–192 млн. лет. Следующим зафиксированным рубежом является интервал 168–166 млн. лет. Внедрение рудоносного порфинового комплекса происходит в два этапа: интервал 159–157 млн. лет – гранит-порфиры и интервал 152–151 млн. лет – дайки диоритовых порфириров. Завершающий этап эндогенной активности на уровне 145–140 млн. лет представлен внедрением пострудных даек. Несмотря на широкую проявленность метасоматических процессов,  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  данные позволяют четко выделять импульсы магматизма с разрешающей способностью в 2–3 млн. лет в полихронных юрских месторождениях.

### **Введение**

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  метод в настоящее время пользуется среди геологов широкой популярностью. Это обусловлено потенциально высокой точностью метода, разнообразием выбора породообразующих минералов-геохронометров, полной инструментализацией процедуры анализа и автоматизацией обработки данных. Но эти качества являются всего лишь дополнением к важнейшей характеристике метода – чуткой реакции аргоновой изотопной системы на неоднократные изменения физико-химических параметров при полихронном формировании геологических тел. Последнее оказалось востребовано на современном этапе развития геологии, основные проблемы которой пересматриваются на геодинамической основе. Так, в тектонических исследованиях этим методом по новообразованным минералам устанавливается последовательность деформационных процессов и скорость латерального перемещения. Вопрос о темпе выведении геологических тел на поверхность, исследуемый в рамках термохронологии (т.е. эволюции температурного поля геологических тел при эксгумации и эрозии), в значительной мере решается с использованием  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  данных по различным породообразующим минералам. Эти задачи, а также датирование рудных месторождений являются, согласно [10], наиболее трудными для геохронологических исследований. Общим для этих геологических обстановок является пространственная совмещенность и разделенность по времени (иногда существенно) проявлений геологических процессов. Полихронные рудные месторождения к тому же усложняются неоднократно

проявившимися метасоматическими процессами, которые при масштабном развитии существенно меняют вещественный состав субстрата и соответственно предшествующую геологическую обстановку.

В условиях незавершенности процессов преобразования в малом объеме геологической среды могут оказываться сонаходящиеся одноименные или разноименные минералы, образованные на различных этапах геологической эволюции. Зафиксированные в них изотопные характеристики будут отражать результат смешения. Для достоверной дифференциации процессов, разделенных нередко короткими промежутками времени, в дополнение к геологическим наблюдениям и четкому пробоотбору необходимо интегрирование результатов различных прецизионных минералогических, структурных и вещественных методов анализа вещества с высоким пространственным и временным разрешением. Реализация последнего условия в аргон-аргоновом методе в существенной мере зависит от прогнозирования возможных погрешностей и их учета.

В следующих разделах приведены результаты исследования изотопно-геохимической неоднородности стандартов, применяющихся в геохронологической практике. Учитывая тесную зависимость правильности  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  геохронологического датирования от идентичности спектрального распределения и интенсивности нейтронного потока в образце и стандарте, этому вопросу также уделено внимание. Эти факторы, а также возможная изотопная неоднородность исследуемых минералов, являются основным препятствием для реализации потенциальной точности  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  метода в 0,1% и выше. Возникающие при этом сложности в интерпретации данных продемонстрированы на примере датирования Шахтаминского полихронного Си-Мо-порфирового месторождения (Восточное Забайкалье). Особенностью проведенного датирования является отказ от процедуры гомогенизации анализируемых образцов, важной, например, при определении кларков или содержания рудного компонента. Однако при решении генетических задач изотопно-геохимическими методами процедуры гомогенизации (даже в пределах штуфа) недопустимы, так как приводят к усреднению изотопных меток с зафиксированными в них этапами геологических процессов.

### ***$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ метод и его метрологические особенности***

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  метод, часто рассматриваемый как усовершенствованный вариант К-Аг метода, приобрел современный вид после двух основополагающих работ [14, 15], хотя принципы метода и области приложения изложены и в других публикациях [1, 2, 4, 9, 10, 18 и др.]. В настоящее время широко применяется  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  анализ в варианте ступенчатого прогрева, достоинствами которого, согласно [11], является возможность контроля исходных предположений относительно: а) однородности образца, б) выполнимости условий закрытости изотопной системы, в) первичного изотопного состава аргона. Для определения возраста анализируемый и стандартный образцы совместно облучаются на ядерном реакторе

нейтронным потоком. Находящийся в них изотоп  $^{39}\text{K}$  конвертируется в изотоп  $^{39}\text{Ar}$ . В нашем случае минералы (полевой шпат, амфибол, биотит, мусковит и серицит.) навесками от 10 до 100 мг формируются под давлением в алюминиевой фольге. Величина навески образца выбирается исходя из предполагаемого возраста и содержания калия [1]. Далее в последовательности стандарт-образец-стандарт и т.д. они размещаются в кварцевой ампуле (высота около 100 мм). После откачивания воздуха до давления  $10^{-4}$  Па, ампула запаивается. Облучение производится на исследовательском ядерном реакторе при Томском политехническом университете в течение 48 часов потоком нейтронов  $5 \times 10^{13}$  нейтр/сек. в кадмированном канале.

После выдержки в 2–3 месяца изотопы аргона измеряются на масс-спектрометрической установке. Последняя состыкована с блоком экстракции газа, с помощью которого производится ступенчатый прогрев образца, а также очистка газа двумя титан-циркониевыми пористыми геттерами. Прогрев осуществляется либо в кварцевой ампуле до  $1150^\circ\text{C}$  с прецизионным контролем температуры, либо в цельнометаллической вакуумной печи с молибденовым реактором. После каждой ступени прогрева и очистки газа, масс-спектрометрическим способом регистрируются изотопы  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$ ,  $^{37}\text{Ar}$ ,  $^{36}\text{Ar}$ , а также фон на уровне массы 35,5. Приведенный перечень изотопов аргона необходим для учета поправок, связанных с контаминацией воздушным аргоном, холостым опытом, интерферирующими реакциями типа  $^{40}\text{Ca}(n, \alpha)^{37}\text{Ar}$ ;  $^{40}\text{K}(n, p)^{40}\text{Ar}$ ;  $^{37}\text{Cl}(n, \gamma, \beta^-)^{38}\text{Ar}$ , а также другими менее значимыми реакциями [1, 9]. Другие подробности по методике анализа приведены в работе [7].

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  метод датирования является относительным, так как расчет возраста проводится по отношению к стандарту. В качестве последних используются стандартные образцы, применяющиеся в К-Аг методе, в частности широко известные мусковит «Черная Салма», биотит «Черная Салма», биотит «МСА-11», биотит «70А». Далее приводятся результаты их тестирования на химическую и геохронологическую однородность.

Химическая неоднородность. Кроме микроскопического исследования, каждый из стандартных образцов (навеска 5 г, размерность минералов 0,1–0,25 мм) фракционировался с помощью электромагнитного сепаратора специальной конструкции [5]. Для этой установки были подобраны режимы, позволяющие в пределах популяции биотитовых минеральных зерен сепарировать их по параметру магнитной восприимчивости. В итоге, каждый из стандартов разделялся на фракции, электромагнитный спектральный состав которых представлен на рис. 1. (А, В) и рис. 2-А. Отметим, что номер фракции практически пропорционален интенсивности магнитной индукции.

Стандарт биотита «МСА-11» разделен на 13 фракций (рис. 1-А), которые образуют спектр с двумя пиками. При низкой интенсивности магнитной индукции выделяется пологий пик, отвечающий железистой разновидности минерала. Минеральные разновидности из фракций, формиру-

ющих высокий пик, характеризуются магнизиально-железистым составом. Кроме перечисленных разновидностей в стандартном образце встречается мусковит (на рис. 1-А фракции № 27 и 28), хлорит, амфибол, а также примеси плагиоклаза и кварца.

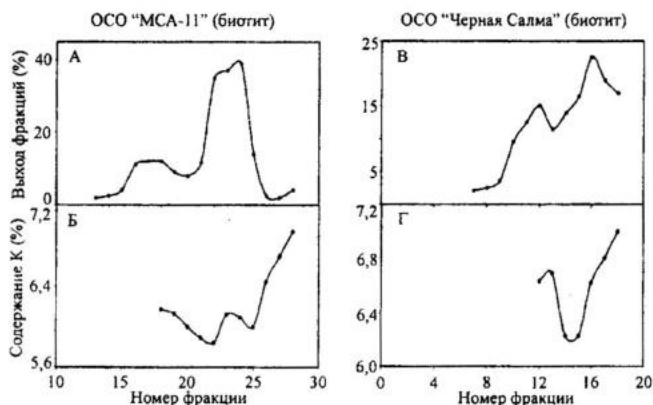


Рис. 1. А – Электромагнитное спектральное распределение стандартного образца биотита «МСА-11»; Б – распределение калия в электромагнитных фракциях биотита «МСА-11»; В – электромагнитное спектральное распределение стандартного образца биотита «Черная Салма»; Г – распределение калия в электромагнитных фракциях биотита «Черная Салма».

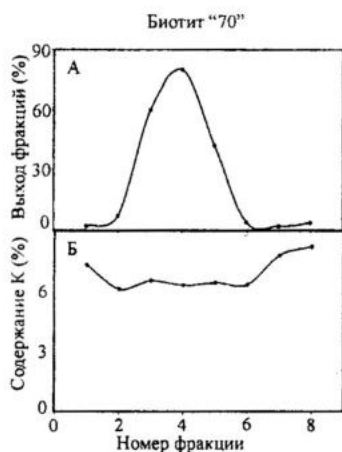


Рис. 2. А – Электромагнитное спектральное распределение стандартного образца биотита «70»; Б – распределение калия в электромагнитных фракциях биотита «70».

Для части фракций методом изотопного разбавления по методике, изложенной в [7], определялся калий в навесках от 3 до 5 мг. Для таких маленьких навесок вероятность химической неоднородности очень велика, в связи с чем определения проводились в нескольких аликвотах каждой фракции. Графически представленные на рис. 1-Б данные по содержаниям калия являются усредненными значениями по 3-5 аликвотам. Интервал содержаний К

составляет от 5,82 до 6,94%. Самые высокие значения К характерны для крайних фракций, исключив которые получим более однородное распределение.

Стандарт биотита «Черная Салма» отсепарирован на 11 фракций, относительное содержание которых приведено на рис. 1-В. Электромагнитный спектр представлен двумя близко расположенными пиками. В

стандарте доминирует железистая форма биотита со слабо проявляющейся мусковитизацией. Из распределения содержаний калия по фракциям, приведенного на рис. 1-Г, видно, что диапазон изменения этого элемента значителен и составляет от 6,21 до 7,92%. Самые высокие значения К характерны для фракций с повышенным номером, в которых отмечается примесь мусковита. (Электромагнитный спектр стандарта мусковит «Черная Салма» представлен более 23 фракциями и в дальнейшем не рассматривается). Обратим внимание на то, что направление изменения кривых выхода фракций и содержаний калия в целом противоположны, причем, как для одного, так и другого стандарта.

Эта своеобразная «зеркальная» закономерность прослеживается и для стандарта биотита «70А», данные для которого приведены на рис. 2-А, Б. Хотя электромагнитный спектр стандарта унимодальный, во фракциях его левой части отмечаются зерна гидратированного биотита, а крайней правой части фиксируются зерна мусковита. Эти минералогические особенности четко отражаются в содержаниях калия по фракциям (рис. 2-Б), интервал значений которого составляет  $6,13 \div 8,26\%$ . В диапазоне со 2 по 6 фракции, то есть в максимуме электромагнитного распределения, содержание калия относительно постоянно и повышается в крайних фракциях.

Рядовой образец стандарта представлен случайной смесью минеральных зерен из всех фракций и в связи с этим обстоятельством вариация содержания калия в целом возрастает, а погрешность будет превышать декларируемую величину в 0,5–1%, характеризующую лишь аппаратурную и методическую составляющую. То же самое относится и к аналитике радиогенного аргона. Таким образом, при ожидании величины погрешности в К-Аг методе максимум в 2%, из-за отдельного определения К и Аг в образцах с неоднородным распределением этих элементов получаем в конечном счете более высокую погрешность. Например, из повторных анализов игнимбритов [13] выяснилось, что погрешность датирования может превышать 5%. Из приведенного фактического материала следует необходимость более тщательной очистки стандартных образцов для достижения гомогенности по содержанию калия.

Изотопно-геохронологическая неоднородность. Для геохронологических исследований важно выявить не сопровождается ли химическая гетерогенность минералов изотопно-геохимической неоднородностью. Если последнее имеет место, то стандартный образец представлен популяцией разновозрастных зерен. В качестве примера можно привести зарубежный стандарт биотита LP-6, который оказался смесью двух разновозрастных генераций [17].

$^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  данные по электромагнитным фракциям стандарта биотита «Черная Салма», представленные на рис. 3, демонстрируют геохронологическую неоднородность. Подсчитанная относительно стандарта биотит «МСА-11», датировка «валового» биотита «Черная Салма» составляет  $1749 \pm 4$  млн. лет (рис. 3-А) и совпадает с датировкой биотита фракции № 15 ( $1748 \pm 3$  млн. лет, рис. 3-В). Этого и следовало ожидать, так как фракция

№ 15 расположена вблизи максимума распределения электромагнитного спектра (рис. 1-В). По последней (№ 18) фракции этого спектра, в которой отмечается примесь мусковита, датировка по плато составляет  $1759 \pm 6$  млн. лет, то есть выше чем в биотите (в целом) «Черная Салма», фракции № 15 из него. Завышение объясняется различием температур закрытия аргоновой изотопной системы в мусковите и биотите, составляющее около  $50^\circ\text{C}$  [19].

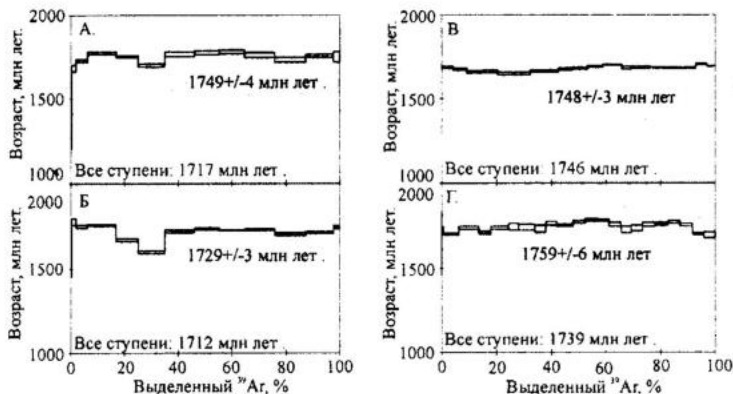


Рис. 3.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  возрастные спектры стандартного образца биотита «Черная Салма» и фракций из него.

А – биотит в целом; Б, В, Г – электромагнитные фракции биотита «Черная Салма» № 7, 15, 18 соответственно. (На этом и остальных рисунках горизонтальный размер затемненного прямоугольника маркирует сектор температурных ступенек отвечающих плато).

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датировка по плато фракции № 7 (рис. 3-Б), расположенной в левой части электромагнитного спектра (рис. 1-В), составляющая  $1729 \pm 3$  млн. лет, ниже, чем все упоминавшиеся датировки. В данном случае причина заключается в хлоритизации зерен биотита этой электромагнитной фракции. На хлоритизацию косвенно указывает и вид  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  возрастного спектра на рис. 3-Б, в низкотемпературной части которого отмечается вначале повышение, а затем существенное понижение возрастных значений отдельных ступеней. Эта ситуация характерна в случаях присутствия примеси мелкодисперсных минералов, при облучении которых нейтронным потоком становится значимым эффект отдачи ядер [16].

На диаграммах каждого возрастного спектра (см. рис. 3), кроме датировок по плато, приведены датировки, рассчитанные как среднее по всем температурным ступеням. Эти значения по своей сути эквивалентны возрастам, полученным К-Аг методом и, как видно из сопоставления, они отличаются от значений, рассчитанных по плато.

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  данные стандарта биотита «МСА-11», приведенные на рис. 4, показывают, что, как и в предыдущем случае, датировки для «валового» биотита и фракции № 24 из максимума электромагнитного спектра (рис. 1-А) совпадают –  $313,6 \pm 1$  и  $313,2 \pm 1$  млн. лет (рис. 4-А, Б) соответ-

ственно. Датировка фракции № 14 (рис. 4-В), расположенной в левой части электромагнитного спектра (рис. 1-А), составляет  $307,5 \pm 1$  млн. лет, т.е. четко ниже принятого для стандарта биотита «МСА-11» значения 313,8 млн. лет. Таким образом, стандарт биотита «МСА-11» характеризуется неоднородным распределением К по зернам, а также геохронологической неоднородностью. Выбор биотита в качестве стандарта для  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  метода, как показывает изложенный материал, является не совсем удачным вариантом, так как требуется дополнительная очистка стандартных образцов с целью повышения уровня изотопно-геохронологической однородности. Более приемлемым минералом, если основываться на зарубежном опыте, является амфибол.

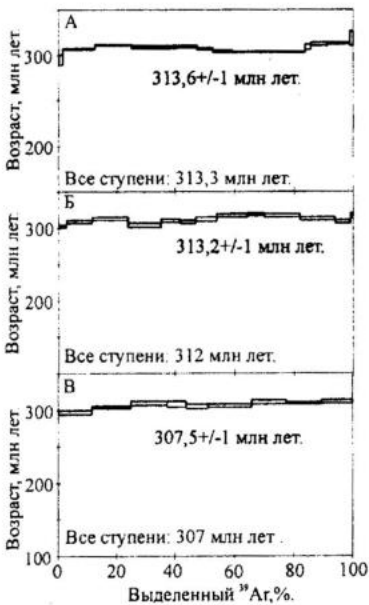


Рис. 4.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  возрастные спектры стандартного образца биотита «МСА-11» и фракций из него.

А — биотит в целом; Б и В — электромагнитные фракции биотита «МСА-11» № 24 и 14 соответственно.

В связи с изложенным выше, интересно отметить еще одно обстоятельство. Подготовка стандартных образцов на всех этапах, начиная от выбора объекта, процедур дробления, квартования и вплоть до расфасовки, уделяется повышенное внимание. И тем не менее, в той или иной степени они могут оказаться геохронологически неоднородны. В рядовых геологических образцах химическая и геохронологическая неоднородность может быть выражена гораздо рельефнее и для достоверного датирования необходимо разделить на однородные по химизму популяции минералов с последующим их геохронологическим исследованием.

Неоднородность нейтронного потока при облучении. Нейтронный поток в ядерном реакторе неоднороден, что в конечном счете отражается на величине погрешности датировки. Неоднородность потока зависит от конструкции ядерного реактора, режима его работы, размещения ампулы в канале реактора и т.д. Обычно метрологические характеристики позиции облучения исследуются с использованием чистых соединений (Ni, Co и др.) или стандартов, но зачастую без анализируемых геологических образцов. Расчеты показывают, что с внесением в нейтронное поле силикатной породы меняется энергетическое распределение нейтронного потока и его локальная интенсивность. С учетом этого, нами накоплены данные, позволяющие оценивать неоднородность нейтронного потока в условиях присутствия разнообразных минералов и в значительных объемах (30–50 см<sup>3</sup>). В качестве показателя неоднородности приняты отноше-

ния  $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$  в аликвотах биотита «МСА-11», хотя, как было показано выше, последние могут бытьотягощены погрешностями другой природы.

Статистические исследования отклонений отношения  $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$  в аликвотах биотита «МСА-11» показали довольно частые выбросы от среднего значения преимущественно в сторону завышения. Экспериментальными данными являлись измерения отношения  $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$  в навеске от 3 до 6 мг, которые устанавливались в кварцевых ампулах в количестве до 40–50 штук вместе с анализируемыми на возраст образцами. Сопоставлялись данные, полученные как в пределах одной ампулы, так и по нескольким одновременно облученным ампулам.

Распределение  $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$  вдоль одной из ампул, представленного на рис. 5-А, по характеру неоднородности можно условно разложить на три типа. Неоднородность длиннопериодическая, которая выявляется аппроксимирующей сглаженной линией по точкам и отличается от предполагаемой плавной кривой. Среднепериодическая неоднородность, охватывающая 5–10 точек. И, наконец, отдельные локальные выбросы, достигающие 5% и выше относительно соседних точек. При сопоставлении распределений отношения  $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$  в аликвотах между различными ампулами отмечается устойчивая повторяемость (в целом!) среднепериодической и длиннопериодической неоднородности, что явно связано с изначальной конфигурацией нейтронного потока в ядерном реакторе. Локальные же выбросы могут быть обусловлены: 1) местным искажением энергетического распределения нейтронов и/или интенсивности нейтронного потока; 2) неомогенностью стандарта. Повышением дробности мониторингования (шаг 3–5 мм), размещением во всех точках двух аликвот и сопоставлением каждой из них с соседними стандартами удается с одной стороны отбраковать неоднородные по отношению  $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$  мониторы, а с другой – выявить наличие локальной неоднородности нейтронного поля. Как показали ранее проведенные исследования, привнос силикатной породы приводит к деформации энергетического распределения нейтронного потока, но она носит плавный характер. Локальное же искажение может быть обусловлено повышенными содержаниями в образце элементов с большими сечениями поглощения (или резонансным) нейтронов (Gd, Sm, Eu, Cd и т.д.). Представленная на рис. 5-Б диаграмма иллюстрирует именно такой случай: в части кварцевой ампулы с минералами из щелочных пород с повышенными содержаниями РЗЭ отмечается беспорядочное отклонение отношения  $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$  в стандарте. Выявление причин и природы отклонения отношения  $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$  в стандартных образцах проводилось в каждом случае, так как от этого зависит выбор способа математической обработки мониторов и соответственно погрешность датировки в целом. С учетом приведенных выше источников погрешностей ошибку анализа рядовых изотопно-гомогенных минералов удается снизить до 0,2–0,5%.

Несколько отвлекаясь на тему номенклатуры методов, обратим внимание на сходство проблем и подходов между вышеприведенной методикой  $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$  анализа и инструментальным нейтронно-активационным анализом горных пород и минералов, в разработку которого в свое время

внес значительный вклад Е.И.Зайцев (ИМГРЭ) [5]. Учитывая это обстоятельство, оба метода целесообразно рассматривать в рамках единого вида анализа. Имеющиеся различия в способах регистрации (полупроводниковый детектор в противовес масс-спектрометру) подчеркивают в рамках этого инструментального нейтронно-активационного вида анализа аналитическую специфику каждого из методов.

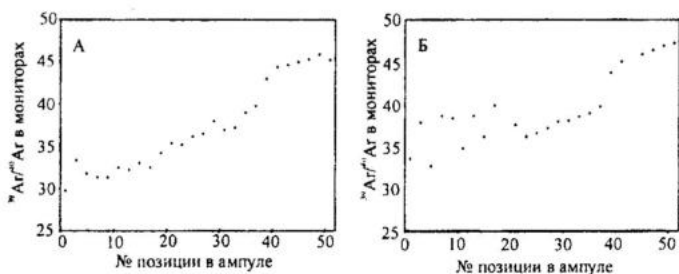


Рис. 5. Распределение отношения  $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$  в мониторах («МСА-11») в ампулах с геологическими образцами.

### Шахтаминский Си-Мо-порфировый рудный узел

Геология рудного узла. Шахтаминское месторождение находится в южной части Монголо-Охотского пояса. Оно локализовано в северном обрамлении Восточно-Забайкальского прогиба, в тектонической зоне субширотного простирания, контролирующей массивы мезозойских ( $J_1$ – $J_2$ ) гранитоидов, а также штоки и многочисленные дайки позднеюрского возраста. Большая часть района сложена гранитоидами ранне-среднеюрского шахтаминского и палеозойского аленуевского комплексов. Интрузивы шахтаминского комплекса имеют размеры до  $300 \text{ км}^2$ . Дайки и штоки рудоносных порфиров группируются в пояс шириной 7–8 км, протяженностью около 40 км.

Вмещающими для месторождения являются породы Шахтаминского массива ( $135 \text{ км}^2$ ), в пределах которого широко распространены штоки и дайки порфировых пород, расположенные в полосе субширотного простирания, проходящей через центральную часть района. Массив имеет неоднородное строение: он сложен в основном гранодиоритами и гранитами, граносиенитами, в меньшей степени диоритами, диорито-сиенитами, монцодиоритами, габбро. Гранодиориты, граносиениты и граниты связаны между собой постепенными переходами. Породы более основного состава приурочены к краевым частям массива. Граниты, гранодиориты и граносиениты имеют с диоритами и монцодиоритами резкие, рвущие контакты. В диоритах нередко встречаются инъекционные прожилки гранитов. Изредка наблюдаются постепенные переходы диоритов в другие породы массива. Лейкократовые граниты слагают несколько интрузивных тел и имеют явно секущие интрузивные контакты.

Породы рудоносного порфирирового комплекса в основном (биотит-роговообманковые гранодиорит-порфиры и гранит-порфиры) характеризуются относительно повышенной щелочностью с преобладанием калия над натрием. На месторождении развиты эксплозивные брекчии, представленные штоко- и жилообразными телами. Брекчии пересекаются порфирировыми дайками и кварц-молибденитовыми жилами. Региональный контроль мезозойских интрузивных массивов тектонической зоной широтного простираения отразился в широком проявлении в пределах Шахтаминского интрузива субширотных разрывных нарушений и зон трещиноватости, к которым приурочена преобладающая часть порфирировых даек и рудных жил месторождения. На месторождении выделяется два этапа минерализации. С шахтаминским гранитоидным комплексом связаны кварц-турмалиновые и кварц-магнетит-хлоритовые жилы, рассеянная вкрапленность молибденита в аплитах, молибденита и шеелита в пегматоидных выделениях. Основное молибденовое и полиметаллическое оруденение проявилось после внедрения штоков и даек рудоносного порфирирового комплекса. Молибденовое оруденение распространено на всей площади месторождения. В локальных тектонически проработанных зонах проявляется более поздняя полиметаллическая минерализация. Гидротермальный процесс завершается карбонатной и халцедоновой минерализацией с редким пиритом и антимонитом.

В Шахтаминском рудном поле широко проявились процессы постмагматического преобразования гранитоидов, предшествующие оруденению. Их последовательность: ранняя калишпатизация, последующее окварцевание и серицитизация, иногда аргиллизация; по периферии развита хлоритизация. Калишпатизация проявлена не только в зонах развития рудной минерализации, но и в пределах всего дайкового пояса и в той или иной степени захватывает все породы Шахтаминского массива. Рудная минерализация месторождения связана в основном с развитием одного ритма рудоносного порфирирового комплекса, поэтому объем рудообразующих процессов и масштабы оруденения здесь ограничены.

Геохронология рудного узла. Геохронологические исследования, проведенные Rb-Sr и K-Ag методами по породам и минералам (не подвергавшихся каким-либо специальным процедурам очистки и сепарации) из отобранных в пределах месторождения пород, показали (табл. 1, 2) диапазон датировок 150–160 млн. лет [3]. В него попадают породы рудоносного порфирирового комплекса – биотит-амфиболовые гранодиорит-порфиры и гранит-порфиры, что свидетельствует об ограниченном временном промежутке их внедрения. Однако в этот же интервал попадают Rb-Sr и K-Ag датировки разнообразных пород Шахтаминского массива, отобранных как на удалении (габбро-диорит П-304), так и в пределах месторождения (гранодиорит П-244), но не относящихся к порфирировому комплексу. В связи с этим возникает вопрос: указанный интервал – это время проявления всех эндогенных процессов на месторождении или для части магматов, в том числе и вмещающих пород – это время наложенных процессов? На Rb-Sr диаграммах (не приведено) более высокая позиция

Rb-Sr характеристик амфибола относительно минеральной изохроны (образцы гранодиорита П-244, П-299) косвенно указывает на предпочтительность второго варианта. Однако в рамках традиционных Rb-Sr и K-Ar методов с использованием биотита как минерала-геохронометра решение этого вопроса является трудной задачей. Причина заключается в том, что K-Ar и Rb-Sr изотопные системы биотита неустойчивы при термальном воздействии (300–350°C). В то же время именно этот минерал, судя по табл. 1 и 2, является в данном случае определяющим в датировании как в K-Ar, так и в Rb-Sr методах.

Таблица 1

**K-Ar датировки минералов из интрузивных пород  
Шахтаминского рудного узла**

№ образца	Порода	Минерал	Содержание K, (%)	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	Возд. Ar, (%)	$^{40}\text{Ar}$ радио-генный, (нг/г)	Возраст, млн. лет $\pm 2\sigma$
П-299	Гранодиорит	Биотит	7,64	2289	14,2	89,6	162 $\pm$ 2,5
П-304	Габбро-диорит	"	7,61	1761	18	87,8	160 $\pm$ 2
П-299	Гранодиорит	Амфибол	0,573	599	53	5,97	145 $\pm$ 4
П-299	"	"	0,573	569,8	55,3	5,65	137 $\pm$ 3,8
П-244	"	Биотит	7,67	3401	9,1	88,1	157 $\pm$ 3
П-244	"	Амфибол, фракция № 14	0,311	1025	30,7	4,34	191,4 $\pm$ 4
П-244	"	Амфибол, фракция № 10	0,352	943	33,7	4,11	161,3 $\pm$ 4,1
П-201	Гранит, серицитизированный	Биотит	8,02	7145	4,6	86,7	150 $\pm$ 2,1
П-281	Гранит, калишпатизированный	"	7,72	7333	4	83,1	150 $\pm$ 2

Таблица 2

**Rb-Sr возраст интрузивных пород Шахтаминского рудного узла**

№ образца	Порода	Минералы, по которым рассчитан возраст	Возраст, млн. лет $\pm 2\sigma$	Первичное $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ $\pm 2\sigma$	СКВО
П-234	Гранит-порфир	Апатит, биотит, вал	152,7 $\pm$ 1,9	0,70815 $\pm$ 14	0,24
П-281	Гранодиорит, калишпатизированный с вкрапленностью сульфидов	Апатит, биотит, амфибол, вал	157,3 $\pm$ 0,8	0,70766 $\pm$ 7	0,73
П-244	Гранодиорит	Апатит, биотит, амфибол, вал	155,4 $\pm$ 2,8	0,70735 $\pm$ 5	0,43
П-244	"	Магнитно отсепарированные фракции амфибола	192 $\pm$ 7,1	0,70654 $\pm$ 5	0,93
П-304	Габбро-диорит	Вал, биотит	154,2 $\pm$ 2,5	0,70721 $\pm$ 10	—
П-249	Гранодиорит-порфир	Амфибол, биотит, вал	148,9 $\pm$ 2,4	0,70827 $\pm$ 11	0,84

Более устойчивым в температурном отношении являются изотопные системы амфибола. Исследованный амфибол был выделен из гранодиорита П-244 и отсепарирован на фракции. Отметим, что по Rb-Sr минеральной (апатит, амфибол, биотит, а также вал) изохроне для этого образца установлен возраст  $155,4 \pm 2,8$  млн. лет (см. табл. 2). К-Ag возраст фракции № 10 амфибола П-244 оказался равным  $161 \pm 4$  млн. лет, а фракции № 14 —  $191 \pm 4$  млн. лет (см. табл. 1).  $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$  методом исследовались фракции № 11 и 12, результаты по которым приведены на рис. 6. Датировки по плато (более 50% выделенного  $^{39}\text{Ag}$ )  $166 \pm 1,8$  и  $168 \pm 1,4$  млн. лет для фракций № 11 и 12 совпадают между собой и близки к К-Ag датировке фракции № 10, равной  $161 \pm 4$  млн. лет. Последняя по величине совпадает с вычисленной по всем ступеням возрастного спектра (аналог К-Ag метода) датировкой фракции № 11 (160 млн. лет).

Однако в структуре возрастных спектров фракций № 11 и 12 последняя температурная ступень имеет повышенный кажущийся возраст 194 млн. лет. Из-за малого количества выделенного  $^{39}\text{Ag}$  в этих ступенях (<<50%), оснований для обсуждения именно этой датировки в 194 млн. лет вроде бы и нет, но определенный информативный потенциал она все-таки несет. В связи с совпадением этого значения с К-Ag датировкой фракции № 14 повышается вероятность реальности датировки около 191 млн. лет. При этом более определенной становится интерпретация  $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$  датировок по плато фракций № 11 и 12 в интервале 166–168 млн. лет, которые в таком случае можно рассматривать как время наложенного процесса. Изложенное в значительной мере усиливается данными, полученными по 5 электромагнитным фракциям роговой обманки этого же образца, по которым Rb-Sr методом установлен возраст  $192 \pm 7$  млн. лет (см. табл. 2). Однако с этой датировкой резко контрастирует минеральная (биотит, апатит, амфибол, вал) датировка  $155,4 \pm 2,8$  млн. лет (см. табл. 2), полученная этим же методом по этому же образцу. Кроме того, К-Ag датировка биотита П-244 оказалась равной  $157 \pm 3$  млн. лет. Различие объясняется, как упоминалось выше, свойствами Rb-Sr изотопной системой биотита. Интенсивность наложенного на гранодиорит воздействия оказалась достаточной, чтобы «обнулить» Rb-Sr изотопную систему биотитового геохронометра, показания которого, таким образом, синхронизировались со временем проявления порфиривого магматизма. Однако интенсивность и длительность наложенного воздействия оказалась не столь высокой для роговой обманки, температура закрытия которого (в зависимости от конкретной обстановки) находится в диапазоне 500–600°C. По всей видимости, в области влияния средне-низких температур при участии метасоматизирующих растворов следует ожидать дискордантных датировок, полученных разными методами по различным минералам. Основной причиной является мозаичный характер трансформации минералов, обусловленный реактивным взаимодействием (через химические реакции) растворов с окружением [8]. В такой ситуации любая единичная датировка может быть корректно проинтерпретирована лишь при наличии других, возможно и дискордантных датировках.

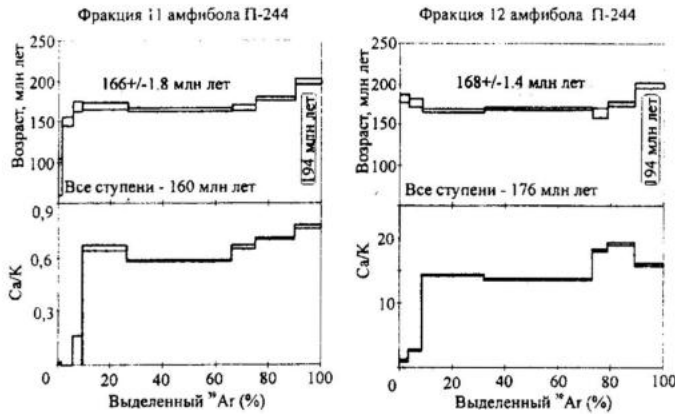


Рис. 6.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  температурные возрастные и Ca/K спектры электромагнитных фракций № 11 и 12 амфибола из гранодиорита П-244.

На удалении от месторождения был отобран габбро-диорит П-304, по биотиту из которого K-Ar методом установлен (см. табл. 1) возраст  $160 \pm 2$  млн. лет, а Rb-Sr методом (см. табл. 2, биотит-вал) –  $154,2 \pm 2,5$  млн. лет. Учитывая вероятность проявления в этот временной промежуток наложенного процесса, из образца был отобран клинопироксен, который фракционировался на магнитном сепараторе. По доминантной фракции  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  методом среднеарифметическая величина возраста (рис. 7-А) клинопироксена по плато составила  $193 \pm 3$  млн. лет при выделенном аргоне-39 в 60%. Из диаграммы Ca/K – выделенный  $^{39}\text{Ar}(\%)$  (не приведена) следует неоднородность по Ca/K отношению. Тестирование возрастного спектра на избыточный аргон показало (рис. 7-Б), что первичный изотопный состав аргона  $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_0 = 295,7 \pm 1$  совпадает с воздушным. Изохронный возраст, равный  $192 \pm 1,8$  млн. лет (СКВО=1,34), не отличается от датировки по плато –  $193 \pm 3$  млн. лет.

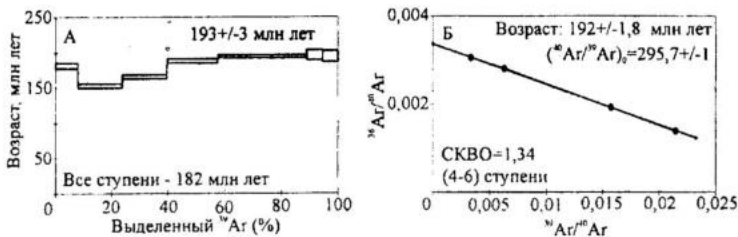


Рис. 7. А –  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  возрастной спектр клинопироксена из габброида П-304; Б – изохронная диаграмма в инверсных координатах  $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  для клинопироксена П-304.

В целом же геохронологические исследования Шахтаминского рудного узла, проведенные комплексом изотопных методов, отражают сложную и длительную историю развития. Вмещающие месторождение основные породы, в частности габброиды, внедрились в 193–192 млн. лет. Следующим четко зафиксированным рубежом является интервал 168–166 млн. лет, установленный по амфиболу из гранодиорита П-244. По рудоносному порфировому комплексу все датировки находятся в относительно узком диапазоне 151–160 млн. лет. По совокупности представленных датировок этот диапазон разбивается на два интервала: 159–157 млн. лет – время внедрения гранит-порфиров и 152–151 млн. лет – время внедрения даек диоритовых порфириров. Завершающий этап эндогенной активности на уровне 145–140 млн. лет представлен внедрением пострудных даек.

Выводы. Проведенные исследования выявили изотопно-геохимическую неоднородность стандартов биотита «МСА-11», «Черная Салма» и «70А». Для их применения в геохронологическом  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  анализе требуется дополнительная очистка тонкой магнитно-сепарационной технологией для устранения геохронологической неоднородности стандартных образцов.

Неоднородность нейтронного поля при облучении определяется не только конструктивными особенностями ядерного реактора, но зависит также от вещественного состава и количества привнесенного геологического материала, то есть является перманентной. Погрешность, обусловленную этой неоднородностью, удается снизить до 0,5–0,2% повышением разрешающей способности пространственного мониторинга нейтронного потока.

Сложность датирования полихронных Cu-Mo-порфирировых месторождений с многоактным проявлением метасоматических процессов обусловлена изотопно-геохимической неоднородностью минералов в магматах. Для решения проблемы важны две позиции: а) применение комплекса изотопных методов; б) проведение геохронологического анализа по однородным в изотопно-геохимическом плане фракциям минералов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 99-05-64648, № 01-05-65231).

## Литература

1. Ашкинадзе Г.Н., Морозова И.М., Гороховский Б.М. Исследование возможности датирования биотитов по отношению  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  при потере или избытке  $^{40}\text{Ar}$ . // Проблемы датирования докембрийских образований. – Л.: 1977, Наука, с. 77–93.
2. Ашкинадзе Г.Н., Шуколюков Ю.А., Гороховский Б.М. К-Аг датирование по отношению  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ . Там же, с. 50–76.
3. Возрастная последовательность проявления магматизма в Шахтаминском молибденовом рудном узле, Восточное Забайкалье (Ar-Ar, K-Ar, Rb-Sr). / В.И.Сотников, В.А.Пономарчук, А.В.Травин, А.Н.Берзина, И.П.Морозова. // Докл. Акад. Наук, 1998, т. 359, № 2, с. 242–244.

4. *Гороховский Б.М., Ашкинадзе Г.Н., Шуколюков Ю.А.* Опыт применения спектрального нейтронно-индуцированного метода  $^{39}\text{Ar}$  к плагиоклазам федоровской системы аддана. // *Геохронология Восточной Сибири и Дальнего Востока.* – М.: Наука, 1980, с. 31–37.
5. *Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П., Резников Р.С.* Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы. – М.: Недра, 1978.
6. *Лебедев Ю.Н.* Отбор и подготовка проб глауконита для калий-аргонового датирования. Физико-химические методы исследования в геологии. // *Тр.ИГиГ СО АН СССР*, вып. 450. – Новосибирск: 1981, с. 153–163.
7. *Применение тонкой магнитно-сепарационной технологии в К-Аг, 40Ar-39Ar, Rb-Sr методах датирования пород и минералов.* / В.А.Пономарчук, Ю.Н.Лебедев, А.В.Травин и др. // *Геология и геофизика*, 1998, т. 39, № 1.
8. *Пономарчук В.А., Сотников В.И.* Изотопно-геохимическая гетерогенность акцессорных и породообразующих минералов как следствие мозаичного характера преобразования кристаллического вещества на мелкомасштабном уровне. Кристаллогенезис и минералогия. – Санкт-Петербург: 2001, с. 291–292.
9. *Фор Г.* Основы изотопной геологии, 1989. – М.: Мир.
10. *Geyh M.A., Schleicher H.* Absolute age determination, Springer-Verlag., 1990.
11. *Excess argon in melt inclusions in zero-age anorthoclase feldspar from Mount Erebus, Antarctica, as revealed by the 40Ar/39Ar age method.* Esser R.P., Kyle P.R., McIntosh, Heizler M.T. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 1997, v. 61, p. 3789–3801.
12. *Harrison T.M., Fitz Gerald J.D.* Exsolution in hornblende and its consequences for  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age spectra and closure temperature. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 1986, v. 50, p. 247–253.
13. *High-precision 40Ar/39Ar sanidine geochronology of ignimbrites in the Mogollon-Datil volcanic field, southwestern New Mexico.* McIntosh W.C., Sutter J.F., Chapin C.E., Kedzie L.L. *Bull. Volcanology*, 1990, v. 52, p. 584–601.
14. *Merihue, C&Turner, G.* 1966 Potassium-argon dating by activation with fast neutrons. *J. Geophys. Res.* 1966, v. 71(11), p. 2852–2857.
15. *Naughton J.J.* Possible use of argon 39 in the potassium-argon method of age determination. *Nature*, 1963, v. 197, p. 661–663.
16. *Recoil refinements: Implications for the 40Ar/39Ar dating technique.* Onstott T.C., Miller M.L., Ewing R.C., Arnold G.W., Walsh D.S. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 1995, v. 59, No. 9, p. 1821–1834.
17. *Roddic J.C.* High precision intercalibration of  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  standards. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 1983, v. 47, p. 887–898.
18. *Turner G.* Argon-40-argon-39 dating the optimization of irradiation parameters. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1971, v. 10, p. 227–234.
19. *Villa I. M.* Isotopic closure. *Terra Nova*, v. 10, № 1, p. 42–47.

М. А. Садиков

## МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ВНИИОкеангеология, Санкт-Петербург

*Наука начинается с тех пор,  
как начинают измерять.  
Точная наука немислима без меры.*

*Д. И. Менделеев*

Изложенные в нашей работе [2] принципы и приводимые примеры не утратили своей актуальности и сегодня. Это объясняется в первую очередь тем, что отрасли в дальнейшем придется опираться на уже имеющийся материал, по возможности переработанный новыми технологиями, сбор и анализ свежих данных будет проводиться в ограниченном количестве в контрольно-увязочных целях, что особенно необходимо при наличии информации в независимых географических пространствах. Метрологическая оценка информации будет связана с обобщением разнородного аналитического материала на больших площадях и достаточностью его для определенного масштаба исследований, т.е. устойчивостью получающихся результатов. Исследование базируется на параллельности (серийности) рядов анализов и равнонаполненности всего «рабочего» диапазона содержаний признаков, что позволяет от обычных критериев различия (Стьюдента и Фишера), зависящих лишь от объема проб в выборках, перейти к их анализам с учетом взаимосвязи между рядами — критериям Барышева и вариабельности, а для выявления аналитического брака использовать критерий однородности Д.А.Родионова. Основным условием доброкачественности аналитики является значимое превышение площадной (геохимической) изменчивости над аналитической (суммарно — пробоотбора, подготовки, окончания). Ужесточение требований к аналитике, кроме ее удорожания, зачастую никаких других дивидендов не приносит. Представляется, что накопленный к настоящему времени материал будет интересен читателям.

### *Отбор проб и методы анализа*

Пробы донных осадков отбирались трубкой и дночерпателем, а воды в пластиковые инертные батометры «Нискин» (3,5 л) и ИОАН (7 л). В водах проводились определения солености и рН электрометрически (для последнего с погрешностью 0,01–0,04 долей рН), растворенного кислорода объемным методом Винклера с погрешностью 0,02 мг/л, кремнезема колориметрированием голубого кремнемолибденового комплекса, общего фосфора и фосфат-иона по модифицированному методу Морфи и Райни со средней погрешностью 1,1, нитраты и нитриты по методу Грисса-Илюсвая с чувствительностью 0,5 мкг/л.

Непосредственно на борту проводилось определение  $\alpha$ -излучения радиометром-дозиметром МКС-01Р, а  $\gamma$ - и  $\beta$ -излучения радиометром РКБ4-1еМ, с последующим лабораторным определением  $K^{40}$ ,  $Sr^{90}$ ,  $Cs^{137}$ ,  $Ra^{226}$ ,  $Th^{232}$  на спектрометре BEGAS.

Пробы бентоса замораживались для последующих органических и радиационных определений и высушивались для всех остальных. Опреде-

ление органических компонентов проводилось в региональном центре Роскомгидромета «Мониторинг Арктики» (МОАРК), радионуклидов там же и в Радиевом институте им. В.Г.Хлопина (Санкт-Петербург), весь комплекс определений, предваряемый приближенно-количественным спектральным анализом для твердых проб, проведен во ВНИИОкеангеологии. Все определения проводились по нормированным методикам.

Укажем на некоторые определения органических веществ в МОАРК. СПАВ определялись методом, основанным на способности детергентов образовывать с метиленовой синей комплексные соединения, растворимые в хлороформе. Пороговая чувствительность метода – 25 мкг/л, среднеквадратическая погрешность – 2,5.

Нефтяные углеводороды (НУ) выделялись холодной (в чем отличие от ВНИИОкеангеологии) экстракцией четыреххлористым углеродом с окончанием методами флуоресцентной и инфракрасной спектроскопии с пороговой чувствительностью 10 мкг/л.

Хлорорганические соединения (ХОС) – экстракция гексаном с последующей газожидкостной хроматографией (порог обнаружения 0,1 нг/л).

Фенолы – экстракция бутилацетатом с последующим фотоколориметрическим окончанием. Чувствительность 3 мкг/л при средней квадратической погрешности 0,6 мкг.

Воды непосредственно на судне фильтровались через ядерный фильтр (0,5 мкм) для отделения взвесей, далее концентрировались тяжелые металлы на ПАН'е (1,2 передилаза-2 нафтол), с последующим осаждением из оставшегося аликвота As и Сг на гидроксиде железа для рентгеноспектрального флуоресцентного определения этих элементов на высушенном фильтре (1987 г.), то же для пресных вод (1992 г.).

Методика ВНИИОкеангеология (1985, 1990 гг.) – определения 12 элементов в твердой фазе (As, Se, Ge, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Cu, V, Sr, Rb), для вод с предварительным концентрированием на ПАН'е, с чувствительностью от 5 до 50 г/т и погрешностью не более 30% на рентгеновском волнодисперсионном сканирующем спектрометре с энергетическим разрешением 30 эВ СПАРК-1. Методика ВНИИОкеангеология (1990 г.) – определения 11 элементов (Zn, Fe, Cu, Mn, Ni, Co, Cr, Pb, Cd, As, Ag) в жидкой фазе на атомно-абсорбционном спектрометре (носитель-аргон) с графитовой кюветой Perkin-Elmer.

Для проб донных осадков проведен 12-фракционный гранулометрический анализ по методике Петелина, усовершенствованный Н.Н.Лапиной, затем во фракции 0,1–0,05 мм иммерсионным методом анализировались тяжелые и легкие минералы.

### ***Метрологическое обеспечение работ***

Принципы подбора материала для оценки его качества изложены нами в работе [2], где основным считается параллельность рядов данных и равнонаполненность всего «рабочего» диапазона значений сравниваемых признаков, поэтому естественным является удаление в обе стороны от рассматриваемого интервала, т.е. предварительная чистка информации.

Регуляризация исходной информации также способствует заполнению отсутствующих интервалов, понижению уровня ее дискретности. Безусловно, при построении важным является вопрос о превышении площадной изменчивости компонентов над аналитической, но даже в тех случаях, когда они значительно различаются, слишком большие абсолютные величины свидетельствуют чаще всего не о каком-то интенсивном дополнительном воздействии на систему, а о превалировании погрешностей в ней самой, которые могут быть вызваны самыми различными причинами.

И нормирование аналитических методик определения компонентов даже в малой степени не способствует повышению качества исследований, так как охватывает лишь конечный этап, без учета влияния всех предшествующих. И даже для этого этапа обычно игнорируются все совместные воздействия, методика зачастую распространяется на объекты, к которым не приспособлена и по которым не отработана. Все сказанное не отрицает нужность самой этой процедуры, так как без стандартизации невозможно любое целенаправленное исследование. Но в каждом конкретном случае необходима метрологическая оценка изучаемого материала, вне зависимости от этого. Поэтому дублирование всех этапов исследования – необходимый компонент не только методических, но и производственных работ. Причем все этапы могут быть оценены опосредованно лишь через аналитику, качеству которой должно уделяться основное внимание. А для работ, где изменчивость изучаемых объектов является весьма значительной и связана не только с внутренними изменениями, но и с внешним воздействием, это дублирование может превышать объем основной аналитики. А это, к сожалению, не предусмотрено никакими инструкциями, и психологически для многих исследователей просто не укладывается в сознании. А сбор материала и его последующая обработка – вещи несовместимые, так как по затратам последняя должна резко превалировать. К сожалению, в настоящее время преобладает противоположная крайность, когда исследователи полностью полагаются на достоверность аналитических определений, гарантированное лабораторией и не считают нужным контролировать не только качество всех этих работ, но и конечные результаты, а отсюда отсутствие сопоставимого материала.

В идеале проведение экологических работ на шельфе должно проходить на основе планирования активного эксперимента с отказом от их площадной направленности, с корректировкой курса по результатам набортной аналитики и детализацией исследований в необходимых местах. В этом случае при повышенном качестве работ сокращение расходов будет достигнуто за счет уменьшения числа анализируемых проб, при повышении их информативности.

Пока же этого нет, количество отбираемых и анализируемых проб должно неминуемо увеличиваться за счет многократного дублирования на всех этапах работ, и от этой насущной необходимости можно уйти лишь изменением стратегии экологического изучения.

Так как монопризнаковые карты желательно строить в долях стандарта, то в этом случае безразлично от каких абсолютных или относитель-

ных данных они получены (от содержаний (не путать с концентрациями!) или контрастностей — относительных безразмерных показателей), то же касается корреляционных, факторных и классификационных моделей. Причем подчеркнем, что все многообразие вариантов было оценено. Хотя и так ясно, что если средние не различаются, то и в контрастностях различия должны отсутствовать. Необходимо отметить, что при объединении данных на некоторых моделях (например, при факторизации) сказывается взаимосвязь погрешностей. Причем эта взаимосвязь в одновременных данных, объединяемых в едином пространстве, является опосредованной не только от аналитических погрешностей, но и от геохимической изменчивости, и поэтому в моделях не должна очень сильно повлиять на конечные результаты. Но для того, чтобы иметь реальное представление об этом, нужно ее оценить и построить модели с учетом этих связей и без них. Такая работа была нами проделана. Результаты ее показывают, что влиянием этих связей можно пренебречь. К тому же зависимость погрешностей, как для содержаний, так и контрастностей, является небольшой, в основном, сильные связи совпадают, и по содержаниям они больше, чем по контрастностям, что говорит о предпочтительности использования последних. Кроме того, связи погрешностей накладываются на аналогичные по характеру природные связи, что тоже скрадывает их мешающее влияние (табл. 1–2).

Следующий вопрос, нуждающийся в рассмотрении, достаточность собранного материала для построения моделей, в первую очередь, пространственных, соответствующих заданному масштабу работ. Для этого необходимо оценить устойчивость данных, т. е. при любых группировках их независимость от начала отсчета. Естественно, что характер группировок должен соответствовать заданной сети. Нами принято разбиение регулярной сети на узлы, расстояние между которыми в два раза меньше, чем масштаб результирующих карт, что объясняется чисто практическими моментами, возможностью описать значения признаков сплайн-функциями и провести последующее матричное сглаживание, последнее было бы невозможно при соответствии сети масштабу выдаваемого продукта. Таким образом, для Ладожского озера расстояние между узлами сети по обеим осям бралось 5, а для арктического шельфа — 50 км, и соответственно выдавались карты масштаба 1:1 000 000 и 1:10 000 000, что при достаточности материала не препятствовало и построению карт более крупного масштаба.

Для оценки инвариантности данных относительно начала отсчета, т.е. устойчивости, производится пересчет их в регулярную сеть, затем первичные данные снова пересчитываются в регулярную сеть, но со сдвигом в пол-ячейки по обеим осям по сравнению с тем, что было, и уже полученные результаты пересчитываются в регулярную сеть. В результате получаются два ряда параллельных значений одноименных признаков по узлам сети, которые могут быть обработаны пакетом метрологического обеспечения геохимических исследований. У предложенного подхода достаточно много возможностей для манипулирования разными размерами сети по осям для выявления анизотропии геохимического поля, разным сдвигом по осям и т.д.

Таблица 1

Оценка качества результатов опробования донных осадков (содержания) Ладожского озера  
(по данным 1989 и 1990 гг.)

Показатели	Показатели											Фен	
	Fe	Cu	Co	Mn	Ni	Pb	Zn	АГХЦ	ГХХЦ	ДДЭ	ДДД		ДДТ
Среднее значение и коэффициент вариации, %, 1989 г.	3,3	2,1	1,2	386	3,2	3,7	9,1	0,08	0,45	0,82	0,72	0,56	9,7
Среднее значение и коэффициент вариации, %, 1990 г.	54,5	64,7	39,8	136	50,7	46,4	54,7	47,8	114	105	116	143	70,6
Сводные данные, среднее и коэффициент вариации	5,1	15,1	3,3	865	5,0	4,5	18,1	1,3	1,4	0,71	0,52	0,91	11,8
Погрешность, %	32,3	13,8	29,0	62,1	29,6	68,6	24,4	38,9	53,2	43,6	45,6	38,7	38,3
Корреляция погрешностей с содержаниями	3,5	—	—	—	3,4	3,8	—	—	—	0,82	—	0,56	9,9
Отношение средних значений параллельных рядов	56,1	—	—	—	52,0	54,8	—	—	—	105	—	126	65,4
Отношение коэффициентов вариации	41,1	107	62,6	74,2	42,8	42,6	52,8	121	84,1	68,1	58,2	82,0	51,6
F-критерий коэффициентов вариации	—28,6	—15,9	31,7	—14,	—41,	8,5	—48	59,2	8,0	—3,2	21,2	—23	—38,2
F-критерий отношения дисперсий	0,64	0,14	0,38	0,45	0,64	0,82	0,50	0,06	0,34	1,2	1,4	0,61	0,83
Критерий Стьюдента, T	1,7	4,8	1,4	2,2	1,7	0,67	2,2	1,2	2,1	2,4	2,6	3,7	1,8
Критерий Барышева, В	2,4	16,4	1,8	2,3	2,5	1,8	4,1	1,4	2,6	3,3	3,4	5,1	2,6
Корреляция параллельных рядов	1,2	2,2	3,7	1,0	1,2	3,2	1,3	1,67	1,9	7,6	12,6	5,1	2,3
	26,1	185	66,6	22,1	28,9	7,8	47,4	84,5	35,7	4,2	8,1	14,1	8,6
	0,78	5,1	1,9	0,68	0,86	0,23	1,4	2,4	1,0	0,12	0,23	0,40	0,25
	19	—18	11	29	15	19	0,12	—0	—12	—6	6	—6	2

Примечание к табл. 1 и 2. Прочерк — параметры не вычислялись, АГХЦ и ГХХЦ — циклические хлорированные углеводороды, алфа- и гамма гексахлорциклоктан, ароматические хлорированные углеводороды; ДДТ — дихлордифенилтрихлорэтан, ДДД и ДДЭ — его производные, НУ — нефтяные углеводороды.

Содержания даны для донных осадков: Fe — в %, увеличены в 1000 раз — Mn, Ni, Cu, Co, Pb, Zn, фенолы — в мкг/г, остальные компоненты Hг/г. Содержание даны для вод: мкг/л — Cu, Co, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe, P, органические компоненты, мг/л — K, Cl, Ca, Na, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>. Значения коэффициентов корреляции и факторных нагрузок увеличены в сто раз. Там, где в последующих таблицах размерность не указывается, она аналогична этой таблице.

Оценка качества результатов опробования вод (содержания) Ладожского озера (по данным 1989 и 1990 гг.)

Показатели	K	Fe	Cl	Ca	Na	Mg	Cu	Co	Mn	Ni	Pb	Zn	P	Cd	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	AFXII	ГТХI	ДДЭ	ДДД	ДДТ	HV
Среднее значение и коэффициент вариации, %, 1989	1.5	105	10.1	4.8	6.5	2.6	3.5	0.05	7.3	1.0	0.18	38.3	5.6	0.11	6.5	0.88	1.5	0.42	0.14	0.39	0.70	19.9
Среднее значение и коэффициент вариации, %, 1990	4.1	54.2	20.2	4.9	21.2	33.2	52.3	20	91.5	47.8	69.5	77.4	61.7	104	18.8	17.1	27.4	29.3	68.2	66.9	66	38.2
Среднее значение и коэффициент вариации, %, 1989	1.4	66.4	11.2	12	4.7	2.5	2.1	0.08	3.8	0.83	23	5.5	5.2	0.23	5.1	0.46	1.3	0.82	0.18	0.28	0.50	19.2
Среднее значение и коэффициент вариации, %, 1990	5.7	73.5	9.3	10.1	4.2	4.8	44.4	18.6	60.2	39.9	55.3	33.6	23.9	107	25.9	45.7	32.8	33.1	39.3	47.4	42.6	42.1
Сводные данные, среднее и коэффициент вариации	1.4	79.3	10.9	-	4.4	2.4	-	0.07	5.2	0.85	0.20	-	5.9	-	5.8	-	1.4	0.66	0.15	0.35	0.56	17.7
Погрешность, %	6.5	66.5	16.3	-	16.9	24.2	-	25.5	89.1	47.5	58	-	48.2	-	21.1	-	32.4	42.4	61.4	62.2	61.5	38.5
Корреляция погрешностей и содержания	7.6	65	13.2	60	11.4	18.9	42.7	26.3	74.9	35.2	53.9	93.7	37.8	64.3	22.4	46.6	26.5	48.1	42.7	44.4	37.1	31.6
Отношение средних значений параллельных рядов	-12.6	-30.7	12.7	77.2	-87.8	-17.5	12.4	34.7	-14.6	-0.5	-6.9	70.6	11.9	50	-23.1	-41.3	-7.2	42.1	-31.2	3.5	21.6	39.9
Отношение средних значений параллельных рядов	0.90	0.63	1.1	2.5	1.1	1	1.6	0.7	1.9	1.2	0.78	6.9	1.1	0.52	1.3	1.9	1.1	0.5	0.79	1.4	1.4	1
Отношение коэффициентов вариации	1.3	1.4	0.45	2	0.28	7.1	1.2	1.1	1.5	1.2	1.3	2.3	2.7	0.98	0.75	0.38	0.83	0.89	1.8	1.4	1.5	0.94
F критерий коэффициентов вариации	1.8	1.6	4.7	4	12.4	45.4	1.3	1.1	1.7	1.4	1.4	3.7	5.4	1	1.7	5.8	1.4	1.2	2.4	1.6	2	1.1
F-критерий отношения дисперсии	1.5	1.3	4	25.4	10.8	53.6	3.9	1.8	8.4	2.1	1	258	8.3	3.9	1.1	1.9	1.1	5	1.9	3.6	4.8	1.1
Критерий Стьюдента, T	50.1	18.2	13.9	197	14.1	2.8	23.5	45.5	17	10	9.9	38.5	3.7	13.5	24.8	51.5	9.5	47.7	10.6	12.3	14.1	1.9
Критерий Барышева, B	1.6	0.52	0.43	6	0.44	0.08	0.67	1.3	0.48	0.28	0.27	1.1	0.11	0.4	0.75	1.6	0.27	1.4	0.34	0.38	0.44	0.05
Корреляция параллельных рядов	25	1	17	27	26	-19	-1	8	-2	2	-19	5	1	0	6	25	-4	-11	27	29	32	-28

Можно даже усложнить задачу, отказавшись от прямоугольной сети, но нас интересовала, в первую очередь, результативность самого простого варианта и в случае удовлетворительности получаемых результатов – широкое его использование для оценки устойчивости экосистем. На примере компонентов донных осадков, придонных вод и взвесей видно (табл. 3, 4), что устойчивость к сдвигу достаточно стабильна. По всем использованным критериям различия отсутствуют, максимальная погрешность сдвига составляет 22%, минимальная – около 1%. Таким образом, выявляется достаточность материала для построения моделей в заданном масштабе. Но качество информации может быть повышено за счет математической обработки, при приобретении общности в ущерб содержательности, что, однако, не снимает вопроса о повышении качества исходных данных, которое существенно должно отразиться на повышении представительности моделей.

Проведенное сравнение рентгеноспектральных определений лаборатории МОАРК с приближенно-количественными результатами лабораторий ВНИИОкеангеологии и МАГЭ (последние дают сопоставимые измерения) тяжелых металлов донных осадков арктического шельфа по первичным данным 1991 и 1992 гг. порознь и совместно, а также по совместным данным, пересчитанным в регулярную сеть (табл. 5), показало, что по критерию Стьюдента все они характеризуются значимыми различиями.

Эти различия достаточно четко видны и при пространственном сравнении распределения одинаковых признаков, лишь никель при двух видах определений отражает однотипную изменчивость. Межлабораторная погрешность является достаточно большой, и лишь для никеля она падает с ростом содержаний. По критерию Барышева различия между двумя рядами отсутствуют, хотя для марганца и получающаяся погрешность (87,7) и значения критерия достаточно велики. Корреляция параллельных рядов практически отсутствует. Погрешности определения различных признаков также слабо взаимосвязаны в триаде кобальт–марганец–цинк.

Наиболее сильная взаимосвязь погрешностей (превышающая 0,8) наблюдается для эпидота–апатита–граната и гораздо более слабая (около 0,5) между турмалином и цирконом, погрешности определения последнего также связаны с погрешностями выявления ставролита.

Нужно указать, что для арктического шельфа устойчивость распределения большинства признаков достаточно высока: Наименьшей устойчивостью характеризуются данные по олову в донных осадках,  $\text{NO}_2$  в водах,  $\text{SiO}_2$  в содовых вытяжках из пород, определения ДДЭ и ПХБ в бентосе, которых явно недостаточно для пространственной характеристики шельфа.

Вторую группу составляют  $\text{K}^{40}$ , Ni, Ra-226, фенолы в донных осадках и фосфор в водах, стабильность распределения которых тоже нуждается в дополнительных анализах, хотя нужно подчеркнуть, что площадное сравнение распределений показало близость максимальных и минимальных концентров и схожие конфигурации изолиний. В целом же количество точек является достаточным для построения устойчивых в пространстве моделей.

Устойчивость распределения компонентов донных осадков арктического шельфа  
(по данным в регулярной сети)

Показатели	А. Данные МОАРК																				
	Fe	K <sup>40</sup>	PO <sub>4</sub>	P	Si	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	Co	Mn	Ni	Pb	Zn	Cs <sup>137</sup>	Th <sup>228</sup>	Ra <sup>226</sup>	ДДЭ	ДЛД	ДДТ	ПХБ	НУ	Фен
Среднее значение и коэффициент вариации, % (1)	3,7	390	0,89	1,4	21	0,07	0,45	22	2,1	41	26	73	2,7	18	9,5	0,06	0,09	0,06	0,47	410	0,86
Среднее значение и коэффициент вариации, % (2)	46	32	83	65	63	190	116	49	180	58	174	53	68	31	37	132	171	137	171	93	128
Общее среднее	3,9	368	0,86	1,4	21	0,07	0,48	23	2,0	42	26	76	2,8	18	9,9	0,06	0,09	0,06	0,47	423	1,0
Коэффициент вариации, %	39	28	75	57	54	170	103	41	157	49	152	45	56	26	31	119	144	121	147	85	115
Погрешность, %	3,8	380	0,88	1,4	21	0,07	0,47	22	2,0	41	26	75	2,7	18	9,6	0,06	0,09	0,06	0,47	417	0,92
Корреляция погрешностей с содержаниями	41	28	77	60	57	171	107	43	167	51	159	48	60	28	31	122	152	125	154	88	115
Отношение средних значений параллельных рядов	11	8,6	20	12	9,6	22	20	12	19	15	14	13	6,9	11	12	16	16	15	5,9	17	17
Отношение коэффициентов вариации	-22	0,9	-16	-13	6,8	5,3	-19	-16	0,8	-20	11	-29	-18	1,1	-9,7	7,2	3,7	6,5	25	-36	16
F-критерий	0,97	1,0	1,0	0,99	0,97	0,91	0,93	0,96	1,0	0,96	1,0	0,97	0,97	1,0	0,97	1,0	0,98	1,0	0,99	0,96	0,88
F-критерий отношения дисперсий	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2	1,1	1,2	1,1	1,1
Критерий Стьюдента, T	1,3	1,3	1,1	1,2	1,2	1,1	1,1	1,3	1,1	1,3	1,1	1,3	1,3	1,4	1,4	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Критерий Барышева, В	1,3	1,4	1,3	1,2	1,2	1,0	1,1	1,3	1,4	1,3	1,3	1,3	1,4	1,5	1,3	1,3	1,4	1,3	1,3	1,1	1,1
Корреляция параллельных рядов	2,3	5,2	1,0	0,6	1,7	1,6	1,9	2,4	0,6	2,2	0,1	2,0	1,5	1,9	3,1	0,2	0,3	0,04	0,1	1,2	3,1
	0,07	0,15	0,03	0,02	0,05	0,05	0,06	0,07	0,02	0,06	0,00	0,06	0,05	0,06	0,09	0,01	0,01	0,00	0,00	0,04	0,10
	84,0	73,9	85,4	91,3	87,9	82	91,8	81,4	95,1	79,3	91,1	85,1	89,6	88,1	70,3	89,2	88,0	89,0	89,1	97,4	79,2

Б. Данные ВНИИОкеангеологии

Показатели	Fe	Be	Va	Cu	Cr	Co	Ga	Mo	Mn	Ni	Pb	Sr	Sn	Ti	V	Zn	Zr	Y	Sc
Среднее значение и коэффициент вариации, % (1)	5,1	2,1	527	46	74	11	27	2,0	1,2	40	11	5,9	1,6	0,37	116	42	353	26	7
Среднее значение и коэффициент вариации, % (2)	63	85	24	75	60	70	32	181	98	44	59	212	93	48	49	58	37	29	51
Общее среднее	60	76	21	60	52	64	29	159	83	40	52	192	64	45	42	49	33	26	44
Коэффициент вариации, %	5,1	2,1	524	47	73	11	27	2,0	1,1	40	11	5,9	1,6	0,37	117	43	347	26	7
Погрешность, %	6,1	8,0	22	64	55	65	30	167	88	41	54	200	73	46	45	53	33	27	47
Корреляция погрешностей с содержаниями	-18	2,3	-32	21	6	5,2	-2,4	20	14	-18	5,7	10	32	1,3	-9,6	4,1	1,6	5,9	0,3
Отношение средних значений параллельных рядов	0,99	0,99	1,0	0,98	1	0,95	1	1	1	0,98	1	1	1	1	0,98	0,97	1	1	1
Отношение коэффициентов вариации	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1	1,5	1,1	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1
F-критерий коэффициентов вариации	1,1	1,1	1,2	1,4	1,2	1,1	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	1,0	1,6	1,1	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2
F-критерий отношения дисперсий	1,1	1,2	1,2	1,5	1,4	1,1	1,2	1,3	1,5	1,2	1,3	1,2	2,1	1,1	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3
Критерий Стьюдента, T	0,5	0,5	1,3	0,7	0,8	2,3	0,1	0,1	0,6	1,1	0,1	0,05	0,1	0,1	1,1	1,4	2,9	0,2	0,01
Критерий Барьюева, В	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,07	0,04	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,05	0,09	0,00	0,00
Корреляция параллельных рядов	98,7	95,9	93,2	82,3	92,4	92,3	95,3	93,3	90,7	94,4	94,2	98,0	69,4	97,8	92,9	93,4	84,9	93,9	94,5

Примечание. Содержание даны в г/т, для Fe и Ti в %, значения коэффициентов корреляции увеличены в 100 раз, в лаборатории МОАРК – рентгеноспектральные определения, в лабораториях ВНИИОкеангеологии и МАГЭ – результаты при-ближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа.

Устойчивость распределения компонентов придонных вод и взвесей арктического шельфа  
(по данным в регулярной сети)

Показатели	А. Воды																					
	Fe	P	Si	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	Cu	Co	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn	Cd	pH	O <sub>2</sub>	СПАВ	ГТХЦ	ДДД	ДДТ	НУ	ПАУ	Фен
Среднее значение и коэф- фициент вариации, % (1)	7,8	14	272	2,5	65	0,52	0,03	1,3	0,18	0,45	0,33	5,01	0,05	7,7	55	8,2	0,15	0,04	0,06	5,9	0,24	10
Среднее значение и коэф- фициент вариации, % (2)	151	63	150	105	65	113	40	88	82	81	73	109	81	9,1	75	86	74	86	149	198	333	137
Общее среднее	7,7	14	298	2,7	65	0,51	0,03	1,2	0,18	0,44	0,33	5	0,05	7,7	55	8,1	0,15	0,05	0,06	5,6	0,24	10
Корреляция вариации, %	146	56	134	95	62	109	38	85	77	76	71	106	78	8,8	75	81	71	81	137	180	32	134
Погрешность, %	14	13	14	17	12	12	5,6	8,2	9,6	8,4	5,7	11	7,5	1,4	4,3	10	14	5,9	9,3	16	4,6	11
Корреляция погрешно- стей с содержаниями	-6,1	-11	17	29	-41	-4,1	3,5	-9,2	1,6	2,4	1,3	-14	2	-21	-17	1,6	-24	18	12	5,6	-22	-12
Отношение средних зна- чений параллельных рядов	1,0	0,92	0,84	0,82	0,99	1,0	1,0	1,0	0,99	1,0	1,0	1,0	0,98	1,0	1	1	1	0,99	0,97	1	0,99	0,99
Отношение коэффициен- тов вариации	1,1	1,1	1,1	0,96	1,1	1,0	1,1	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1	1,1	1	1,1	1,1	1,1	1,1	1
F-критерий коэффициен- тов вариации	1,0	1,2	1,1	1,0	1,1	1,0	1,2	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1	1	1,1	1	1,1	1,1	1,1	1,1	1
F-критерий отношения дисперсий	1,2	1,1	1,1	1,6	1,1	1,2	1,3	1,1	1,1	1,3	1,1	1,0	1,1	1,1	1	1,2	1,1	1,2	1,2	1,3	1,1	1
Критерий Стьюдента, T	0,4	4,1	3,6	5,4	0,38	0,69	0,83	0,39	0,52	0,44	0,38	0,03	0,58	0,63	0,34	0,68	0,61	0,32	0,57	0,2	0,75	0,14
Критерий Барышева, В	0,01	0,12	0,11	0,15	0,01	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,06	0,02	0,00
Корреляция параллель- ных рядов	95,5	78,2	80,9	46,6	96,7	95,4	93,8	97,3	94,5	93,1	97,5	96,0	94,8	97,3	99,2	93,9	92,8	94,9	90,6	89,2	95	98,3

**Б. Взвеси**

Показатели	Fe	Cu	Cr	Co	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn	Cd
Среднее значение и коэффициент вариации, % (1)	19 58	0,26 228	0,03 60	0,02 34	0,55 64	0,04 53	0,06 157	0,36 55	0,38 91	0,01 51
Среднее значение и коэффициент вариации, % (2)	19 56	0,24 184	0,03 53	0,02 32	0,56 58	0,04 50	0,06 146	0,36 50	0,37 76	0,01 46
Общее среднее	18	0,25	0,03	0,02	0,55	0,04	0,06	0,36	0,38	0,01
Коэффициент вариации, %	57	201	55	33	60	50	151	52	81	48
Погрешность, %	6	9,9	5,3	4	7,8	6,2	9,1	6,2	8,8	6,1
Корреляция погрешностей с содержаниями	-14	27	21	-15	-13	23	3	0,2	20	7,7
Отношение средних значений параллельных рядов	0,99	1	1	1	0,99	0,98	0,99	1	1	1
Отношение коэффициентов вариации	1	1,2	1,1	1	1,1	1	1	1,1	1,2	1,1
F-критерий коэффициентов вариации	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1	1	1,2	1,2	1,2
F-критерий отношения дисперсий	1,1	1,6	1,3	1,1	1,2	1	1,1	1,2	1,5	1,3
Критерий Стьюдента, T	0,5	0,6	0,1	0,01	0,6	1,4	0,1	0,2	0,6	0,8
Критерий Барышева, В	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	0,01	0,02	0,03
Корреляция параллельных рядов	96,8	87,4	94,4	96,9	96,2	83,4	95,8	94,6	93,5	95,2

Таблица 5

**Сравнение результатов определения тяжелых металлов в донных осадках арктического шельфа в лабораториях МОАРК (1), ВНИИОкеангеология и МАГЭ (2) (по данным в регулярной сети)**

Показатели	Fe	Co	Mn	Ni	Pb	Zn
Среднее значение и коэффициент вариации, % (1)	3,7 46	22 49	2,06 180	41 58	26 174	73 53
Среднее значение и коэффициент вариации, % (2)	5,1 63	11 70	1,2 98	40 44	11 59	42 58
Погрешность, %	60,1	67,9	87,7	43,8	54,8	65,7
Корреляция погрешностей с содержаниями	33,2	-3,3	31,2	-59,9	5,2	25,8
Отношение средних значений параллельных рядов	2,2	2,1	4,6	0,83	1,9	1,7
Отношение коэффициентов вариации	1,2	0,46	0,59	1,1	0,66	0,26
F-критерий коэффициентов вариации	1,4	2,7	1,8	1,2	1,8	4,1
F-критерий отношения дисперсий	7,1	1,1	7,4	1,1	1,5	5,0
Критерий Стьюдента, T	9,1	8,2	12	3,3	7,7	4,0
Критерий Барышева, В	0,81	0,74	1,1	0,30	0,70	0,36
Корреляция параллельных рядов	5,9	8,4	12,6	8,0	16,6	11,0

*Примечание.* Содержания даны в г/т, значения коэффициентов корреляции увеличены в 100 раз, в лаборатории МОАРК – рентгеноспектральные определения, в лабораториях ВНИИОкеангеология и МАГЭ – результаты приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа.

Нужно указать на сильную взаимосвязь погрешностей сдвига распределения признаков, причем наряду с элементами, связи которых достаточно стабильно выдерживаются и при корреляции содержаний, например, железо, кобальт, никель, цинк в донных осадках, отмечается корреляция с ними погрешностей  $K^{40}$  и  $NO_3$ . Для вод и взвесей это выражено

менее четко, особенно относительно погрешностей железа, но на их закономерность указывает сугубо положительный характер связей, нарушаясь лишь небольшими отрицательными значениями для бентоса.

Признаки, корреляция параллельных рядов которых понижена, обычно характеризуются превышением критических значений критерия Стьюдента, но не всегда, бывают и исключения, например, для олова в донных осадках. Погрешность сдвига является небольшой и не превышает 20% для вод и донных осадков, а для взвесей – 10%, причем для последних это выдерживается даже при весьма значительной площадной изменчивости (Cu, Pb), что свидетельствует о том, что количество проанализированных, а это не всегда синоним отобранных, проб является достаточным для построения предлагаемой сети. Нужно еще раз отметить, что устойчивость результатов практически не определяется качеством аналитических определений, что можно подтвердить на примере Ладожского озера, где погрешность определений весьма значительная, а устойчивость результатов достаточно стабильна. Если вернуться к принятой нами терминологии, то воспроизводимость данных свидетельствует лишь о малых случайных погрешностях, но ничего не говорит о их правильности, а отсюда однозначность построения каких-либо моделей вовсе не свидетельствует об адекватном отражении ими природных закономерностей. Поэтому и оценивается качество представленного материала и его достаточность. И нам хотелось на некоторых, далеко не исчерпывающих имеющийся материал, примерах показать способы такого подхода. Проведенное исследование можно расценивать лишь как постановку вопроса.

### **Заключение**

Применение интерполяционных вероятностных методов к аналитике, конечно, вынужденная мера, обусловленная в значительной степени отсутствием достаточного сравнительного аналитического материала. Но с другой стороны, при обобщении разнородных данных этого трудно избежать. Желательно при дублировании подобных работ наряду с единой метрологической основой придерживаться и единой аналитической базы с известными параметрами, но пока этого, увы, нет, а обобщение и систематизирование результатов нельзя откладывать, оно и так значительно запаздывает по отношению к отбору вещества. Более полные дополнительные сведения по метрологической оценке информации и ее устойчивости к масштабу исследований применительно к лабораториям ВНИИОкеангеологии и использованным данным можно найти в наших работах [1–3].

### **Литература**

1. Додин Д.А., Садиков М.А., Шатков В.А. Геохимические критерии поисков сульфидных медно-никелевых месторождений. – Л.: Недра, 1982.
2. Методические рекомендации по метрологическому обеспечению геохимических исследований. / М.А.Садиков, И.Д.Македон. – Л.: Севморгеология, 1990.
3. Садиков М.А., Додин Д.А. Гидрогеохимический метод поисков сульфидных медно-никелевых месторождений. – Л.: Недра, 1972.

## ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

УДК: 550.93

В.И.Лезин<sup>1</sup>, И.И.Степанов<sup>2</sup>

### ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АГИНСКОЕ И ЗОЛОТОЕ (ЦЕНТРАЛЬНАЯ КАМЧАТКА)

<sup>1</sup> Управление природных ресурсов и охраны окружающей среды Администрации Камчатской области, Петропавловск-Камчатский

<sup>2</sup> Институт вулканологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский

Впервые проведен относительно подробный анализ геохронологической истории двух золоторудных месторождений Центральной Камчатки на базе рассчитанных 70 величин абсолютного возраста руд и вмещающих диоритов. Оценены длительности процессов рудоотложения на двух месторождениях: на Агинском месторождении рудообразование продолжалось 6,2 млн. лет – с 12,7 по 6,5 млн. лет (средний–верхний миоцен); на Золотом рудном поле – 9,2 млн. лет с 12,3 по 3,1 млн. лет (средний миоцен–верхний плиоцен). Показано, что при одностадийном процессе в одной рудной зоне с увеличением глубины возраст руд уменьшается.

### Введение

Детальная информация об абсолютном и относительном возрасте горных пород и минералов способствует лучшему пониманию истории образования и строения различных геологических объектов, например, стратиграфических подразделений, интрузивных массивов и месторождений полезных ископаемых. Однако до настоящего времени широкое использование геохронологических данных сдерживалось из-за дефицита этой важной информации, обусловленного объективными причинами – высокой стоимостью классических методов определения возрастов горных пород, больших затрат времени и в ряде случаев технологическими трудностями, связанными с отбором некоторых чистых минералов (например, в калий-аргоновом методе необходим отбор адуляра), которые не всегда присутствуют в исследуемых породах в необходимых количествах.

Появление разработанного авторами нового способа определения абсолютного возраста руд и горных пород «метода Степанова–Лезина» (проходящего в данное время стадию патентного оформления) изменяет сложившуюся ситуацию, открывая широкие возможности изучения геохронологической истории не только отдельных месторождений и рудопоявлений, но и отдельных зон, жил и т. д. Этот метод позволяет избавиться от ряда ограничений классических способов определения абсолютного

возраста. Существенно меньшая стоимость, высокая производительность и отсутствие необходимости отбора чистых минералов позволяют перейти к массовому использованию геохронологических данных.

Для демонстрации пригодности нового способа в табл. 1 приведены сравнительные данные о возрастах руд на ряде камчатских золоторудных месторождений, полученные этим способом и классическими методами ядерной геохронологии. Из приведенных данных видно, что расхождения между ними практически незначимы. Этот факт сам по себе удивителен, учитывая, что исследовались разные образцы, отобранные, хотя и в одних и тех же зонах, но тем не менее в разных местах и что возраст определялся по абсолютно разным параметрам.

Таблица 1

**Сопоставление абсолютных возрастов руд золоторудных месторождений Камчатки, определенных классическими методами изотопных отношений и методом Степанова-Лезина**

Абсолютный возраст (млн. лет), определенный традиционным методом изотопного анализа (источник данных)	Абсолютный возраст (млн. лет), определенный методом Степанова-Лезина	№ проб	Место взятия проб
Аметистовое месторождение			
38 ± 0,2 [2]	33,6	Ам 02	Поверхность
	28,9	Ам 08	Гор. 110 м
	31,4	Ам 10/2	"
Агинское месторождение			
Зона Агинская 7,48±0,30 [4]	7,6	Ага 28	Зона Агинская, гор. 1310 м
	7,2	Ага 07	" , гор. 1360 м
	7,1±0,7	Ага 24	Зона Сюрприз, гор. 1260 м
	7,3±0,1	Ага 05	Зона Валери, р.т. Валери
	7,4±0,7 [2]	7,6	Ага 19
Асачинское месторождение			
4,5±1,0 [4]	4,1	Аса 02	Зона 1, гор. 200 м
4,0±0,1	5,5	Аса 04	"
4,3±0,1 [2]			
Месторождение Родниковое			
1,2±0,7	1,6	Род 01	Жила 42, 43, 44
2,7±1,0	3,1	Род 03	Жила 43, 44
2,8±1,0 [4]			
Месторождение Мутновское			
0,7-2,46 [5]	0,9	Мут 01	Поверхность
	1,4	Мут 04	"

*Примечание.* Точность определения абсолютного возраста методом Степанова-Лезина близка к 10%. Сокращения: Ам – Аметистовое; Ага – Агинское; Аса – Асачинское; Род – Родниковое; Мут – Мутновское.

Следует обратить внимание на сложность и неоднозначность понятия возраста пород и минералов, к сожалению этот вопрос еще нигде глубоко не рассматривался.

В статье на примере двух известных золоторудных месторождений Центральной Камчатки впервые рассматривается опыт применения относительно многочисленных данных о возрасте вмещающих пород и руд с целью изучения геохронологической истории оруденения.

### **Краткая характеристика оруденения золоторудных месторождений Агинское и Золотое**

Рассматриваемые золоторудные объекты располагаются на полуострове Камчатка, в Центрально-Камчатском рудном районе.

**Агинское месторождение** приурочено к центральной части Агинской налевовулканической постройки – полигенного вулкана сложного строения, почти на 90% сложенного базальтами и андезито-базальтами. Андезитовые разности пород встречаются реже. Более кислые породы отмечаются в виде субвулканических тел и отдельных потоков. Жерловые фации слагают всю центральную часть палеовулкана и представлены брекчиями, субвулканическими телами базальтов и андезитов и интрузиями диоритов и габбро-диоритов [4].

Золоторудная минерализация приурочена к пучку крутопадающих жил северо-восточного простирания кварцевого, карбонат-кварцевого, адуляр-кварцевого и кварц-цеолитового составов. Главные рудные компоненты – золото и серебро, сопутствующий – теллур.

**Рудное поле Золотое** представляет собой эрозионное окно среди плиоценовых вулканитов, слагающих окружающие господствующие высоты, приуроченное к куполовидному поднятию на периферии Балхачской вулcano-тектонической структуры, сформировавшейся на меловом фундаменте в миоцен-плиоцене. Рудное поле сложено метаморфизованными верхнемеловыми вулканогенно-осадочными породами, прорывающими их габбро-порфиритами; миоценовыми вулканитами среднего состава и прорывающими их диоритами. Последние образуют как крупные интрузивные тела, так и мелкие разрозненные экструзии. Часто внутри крупных тел наблюдаются переходные разности от диоритов к диоритовым порфирирам, андезитам и андезито-дацитам. На рудном поле выявлены зоны, представленные кварцевыми брекчиями и кварцевыми метасоматитами (вторичными кварцитами) с одиночными кварцевыми жилами, пучками жил и прожилками.

Золоторудная минерализация приурочена к жильным зонам различного простирания: субширотного, субмеридионального и северо-восточного. Рудовмещающие породы – вулканиты и диориты.

Основная часть руд представлена жильными нерудными минералами: кварцем (86–95% объема) и гидрослюдами (3–5% объема). Среди второстепенных породообразующих выделяются полевые шпаты (1–2%) и хлорит-глинистые минералы (1–3%), в редких случаях встречается адуляр, карбонат, альбит и очень редко, в виде единичных зерен, эпидот.

Для оруденения характерно отсутствие в продуктивных жилах адуляра, существенно кварцевый малосульфидный состав руд, преобладание высокопробного самородного золота, широкое развитие золото-кварцевой, золото-теллуридной и золото-серебряной минеральных продуктивных ассоциаций.

*Процесс рудообразования на золоторудных месторождениях* Центральной Камчатки можно представить в следующем обобщенном виде [3]. По характеру изменений и комплексу минеральных ассоциаций на всех месторождениях можно выделить следующие типы измененных пород: пропицитизированные породы и пропициты, аргиллизированные породы и аргиллизиты, кварцевые метасоматиты и околорудно-измененные породы.

*Дорудный этап* (региональная пропицитизация) на золоторудных месторождениях Центральной Камчатки представлен хлорит-адуляр-карбонатной минеральной ассоциацией низкотемпературных и эпидот-хлоритовой ассоциацией среднетемпературных пропицитов (табл. 2). Пропицитизированные породы имеют обычно площадное развитие, пропициты характеризуются пятнистым распределением. Наблюдается определенная пространственная связь пропицитов с интрузивными и субвулканическими образованиями неогена. Наиболее распространен хлорит-карбонатный тип пропицитизации. Характерные вторичные минералы – хлорит, карбонат, эпидот, цеолит и кварц. На площадную пропицитизацию накладываются зоны аргиллизитов. При этом во внешних частях зон развиты собственно пропицитовые изменения: хлоритизация, цеолитизация и эпидотизация, а во внутренних участках зон – окварцевание, серицитизация, пиритизация и адуляризация. К основным фациям метасоматитов, наиболее тесно связанным с рудоносными жилами, относятся: серицит-кварцевые, кварц-серицитовые и серицит-гидрослюдисто-кварцевые, каолинит-кварцевые и реже адуляр-кварцевые и серицит-адуляр-кварцевые вторичные кварциты. Состав околорудно-измененных пород (%): кварц 50–80, адуляр 5–15, гидрослюды+глинистые минералы 5–15, карбонат 5–10, пирит 5–10.

*Предрудный этап* представлен пирит-кварцевым комплексом предрудного окварцевания с предрудной кварцевой, адуляр-кварцевой и пирит-кварцевой минеральными ассоциациями. Характерные нерудные минералы допродуктивных комплексов – кварц, гидрослюды, хлорит, карбонат, адуляр, каолинит и пирит (см. табл. 2).

*Рудный этап* на золоторудных месторождениях Центральной Камчатки, по нашему мнению, в отличие от некоторых авторов [1], которые выделяют до пяти минеральных комплексов (по количеству минеральных ассоциаций), состоит из трех продуктивных минеральных комплексов (табл. 2):

- золото-кварцевый комплекс с золото-кварцевой и золото-сульфидной минеральными ассоциациями,
- золото-теллуридный комплекс с золото-теллуридной и золото-блеклорудной минеральными ассоциациями,
- золото-серебряный комплекс с золото-серебряной минеральной ассоциацией.

Схема рудообразования на золоторудных месторождениях  
Центральной Камчатки [3]

Этап оруденения	Минеральный комплекс	Минеральная ассоциация	Жильные минералы	Рудные минералы
Дорудный	Пропилитовый	Эпидот-хлоритовая Хлорит-адуляр-карбонатная	Эпидот, хлорит ±Альбит Хлорит, карбонат Адуляр Цеолит Кварц	Пирит
Предрудный	Пирит-кварцевый комплекс раннего окварцевания	Кварцевая ранняя Адуляр-кварцевая  Пирит-кварцевая	Кварц Гидрослюда Адуляр Серицит Кварц (вторичные кварциты)	Пирит  Пирит Арсенопирит Молибденит Галенит
Рудный	Золото-кварцевый (ранний продуктивный)	Золото-кварцевая  Золото-сульфидная	Кварц ±Адуляр Гидрослюда Кварц Гидрослюда	Золото Пирит Галенит Сфалерит Халькопирит Золото Пирит
	Золото-теллуридный (средний продуктивный)	Золото-теллуридная  Золото-блекло-рудная	Кварц Гидрослюда  Кварц Гидрослюда	Золото Теллуриды Au Пирит Самородный Te Золото Акантит Гессит Блеклая руда Сульфосоли Ag
	Золото-серебряный (поздний продуктивный)	Золото-серебряная	Кварц	Золото Самородное Ag Кюстелит Реальгар
Пострудный	Карбонат-кварцевый	Карбонат-кварцевая Кварцевая	Карбонат Кварц Кварц ±Адуляр	Пирит

*Пострудный этап* оруденения на золоторудных месторождениях представлен карбонат-кварцевым минеральным комплексом с карбонат-кварцевой и кварцевой минеральными ассоциациями (см. табл. 2). В последней ассоциации очень часто присутствует адуляр.

Наличие или отсутствие отдельных вышеперечисленных минеральных ассоциаций в рудах и формирует все разнообразие камчатских золоторудных месторождений.

Основная часть руд представлена жильными нерудными минералами: кварцем (56–95% объема) и гидрослюдами (3–5% объема), определяющими химический состав руд. Гидрослюды составляют обычно не более 5% объема жильного материала и присутствуют почти во всех продуктивных минеральных ассоциациях. Адуляр характерен для адуляр-кварцевой минеральной ассоциации прерудного комплекса всех золоторудных месторождений Камчатки и попадает в состав руд с обломками вмещающих пород, превращенных ранним окварцеванием в адуляр-гидрослюдисто-кварцевые породы. Вторая разновидность адуляра также встречается во всех месторождениях в ассоциации с кварцем пострудного этапа. Третья разновидность адуляра встречается в продуктивной золото-кварцевой ассоциации только на некоторых месторождениях. Карбонат представлен кальцитом пострудного этапа минералообразования и присутствует обычно в зонах дробления в качестве цемента или прожилков, секущих более ранние минеральные ассоциации. Среди второстепенных породообразующих минералов выделяются полевые шпаты (1–2%) и хлорит-глинистые минералы (1–3%).

Рудные минералы, по данным авторов, в золото-серебряных рудах большинства центрально-камчатских месторождений составляют не более 1–2% и представлены на 90–95% пиритом. Кроме пирита содержатся: самородное золото, галенит, сфалерит, халькопирит, ковеллин, блеклые руды, малахит, молибденит, ильменит, гессит, акантит. Еще реже встречаются гематит, халькозин, арсенопирит, магнетит, борнит, реальгар, киноварь, кюстелит, сульфосоли серебра, теллуриды золота, самородный теллур, самородное серебро и другие более редкие минералы.

Почти на всех месторождениях наиболее высокопробное золото характерно для золото-теллуридной минеральной ассоциации, а наиболее низкопробное – для золото-серебряной.

В табл. 2 приведен один из вариантов обобщенной схемы рудообразования для золоторудных месторождений Центральной Камчатки [3].

Сведения о возрасте палеовулканических построек Центральной Камчатки и приуроченного к ним золоторудного оруденения скудны и противоречивы. Датирование по ископаемым палеонтологическим остаткам позволило в свое время отнести неогеновые вулканогенные отложения к *миоцену-плиоцену* [7, 8].

Возраст оруденения дискутируется на протяжении всего периода изучения вулканических зон Камчатки [6]. Определения абсолютного возраста руд долгое время вообще не отличались точностью и охватывали об-

ласть от 6,0 до 59,0 млн. лет, т.е. от среднего палеоцена до верхнего миоцена [4]. Большинство геологов основным рудопродуктивным периодом в пределах рассматриваемых районов долгое время считало миоцен. Эта точка зрения оспаривается в настоящее время благодаря фактическому материалу, полученному за последнее десятилетие. По данным авторов этой статьи период рудообразования золоторудных месторождений Камчатки охватывает период от олигоцена до плейстоцена включительно.

### **Возраст оруденения Агинского золоторудного месторождения**

Долгое время район Агинского золоторудного месторождения считался долгоживущей вулканической структурой с возрастом *от раннего миоцена до раннего плейстоцена (24,6–2,0 млн. лет)*. В разное время различные авторы определяли возраст Агинского палеовулкана по-разному: как *поздненеогеновый* [7]; *от неогена до раннего плейстоцена* [8] или *плиоценовый* [6]. В последнее время Петренко [4] опубликовал данные об абсолютном возрасте, определенном калий-аргоновым методом в лаборатории изотопной геохронологии ИГЕМ АН СССР в 1990 году. На основе этих данных возраст Агинского палеовулкана относится к верхнему миоцену (7,4–7,9 млн. лет), а возраст руд Агинского месторождения по двум пробам составил  $7,48 \pm 0,30$  и  $7,45 \pm 0,30$  млн. лет.

Согласно данным анализа трех проб руд Агинского месторождения, выполненного с использованием лазерного варианта аргон-аргонового метода  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  на аппаратуре Геофизического института Аляскинского университета, возраст Агинского месторождения составляет  $7,1 \pm 0,7$ ;  $7,3 \pm 0,1$ ;  $7,4 \pm 0,7$  млн. лет [2].

Полученные нами данные об абсолютном возрасте руд основных рудных тел Агинского золоторудного месторождения (22 определения) приведены в табл. 3. Ни в одном случае они не противоречат известным данным стратиграфических и магматических построений и результатам определений абсолютного возраста классическими методами, а, дополняя их, впервые позволили провести общий геохронологический анализ Агинского месторождения и уточнить возрастной интервал формирования руд Агинского месторождения.

Анализ новых геохронологических данных (см. табл. 3) позволяет сделать вывод, что период рудоотложения на Агинском месторождении охватывает интервал от 12,7 до 6,1 млн. лет, т.е. от среднего до позднего миоцена. Продолжительность формирования руд на Агинском месторождении ориентировочно составляет 6,6 млн. лет.

Отмечена следующая закономерность – более молодые руды размещаются на более глубоких горизонтах рудных тел. Примерами этого могут служить рудные тела 2 и 5 зоны Агинской и рудного тела Сюрприз зоны Сюрприз.

Таблица 3

**Абсолютный возраст руд Агинского золоторудного месторождения  
(метод Степанова–Лезина)**

№ проб	Место взятия проб (зона, рудное тело, абсолютная отметка горизонта)	Среднее содержание золота в пробе (г/т)	Возраст руды (млн. лет)
Зона Валери			
4	Рудное тело Валери	54,8	7,8
5	"	77,8	7,1
Зона Находка			
8	Рудное тело Находка	17,7	6,4
Зона Агинская			
7	Зона Агинская	42,8	7,2
3	Рудное тело Агинское	6,4	8,6
1	"	393,0	7,9
2	"	200,0	6,6
0	Рудное тело 2 (гор. 1260 м)	8,9	6,1
8	" (гор. 1310 м)	29,5	7,6
7	Рудное тело 5 (гор. 1160 м)	115,4	6,7
1	" (гор. 1360 м)	14,8	8,2
Зона Малахитовая			
1	Зона Малахитовая	61,5	10,1
Зона Олимпийская			
9	Зона Олимпийская	49,0	9,6
0	"	35,7	9,7
6	Рудное тело Олимпийское	111,2	8,7
7	"	90,0	7,9
9	Рудное тело Малыш (гор. 1210 м)	27,6	7,6
Зона Сюрприз			
	Рудное тело Сюрприз	75,0	12,7
8	" (гор. 1260 м)	155,0	8,9
0	" (гор. 1210 м)	75,5	6,3
5	Рудное тело 3 (гор. 1260 м)	49,2	8,9
4	" "	15,2	7,0

**Возраст оруденения на рудном поле Золотом**

Для рудного поля Золотого нами «методом Степанова–Лезина» на основе 37 определений оценен абсолютный возраст руд нескольких рудноносных зон (табл. 4).

В зоне Главной, разбитой разрывными нарушениями северо-восточного направления на три блока: западный, центральный и восточный, руды, выведенные на поверхность, имеют разный возраст. Наиболее молодые руды характерны для восточного блока. Исходя из выявленной закономерности о расположении более молодых руд на более глубоких горизонтах месторождений, можно предположить, что восточный блок зоны Главной – наиболее эродированная часть зоны.

**Абсолютный возраст руд рудного поля Золотого  
(метод Степанова-Лезина)**

№ проб	Зона, рудное тело, горизонт	Место взятия пробы	Содержание Au в пробе (г/т)	Возраст (млн. лет)
<i>Зона Главная (субширотная)</i>				
БШ-6596	Поверхность (западный блок)	К-086А	5,8	7,2
Зол 06	"	"	19,0	7,1
СА 28136	" (центральный блок)	Тр. 9 пр.5	56,6	6,7
СА 28133	"	" пр.7	186,4	6,2
СА 28142	"	" пр.17	52,8	6,0
СА 28147	"	" пр.21	200,6	6,0
СА 28152	" (восточный блок)	К-359	110,4	3,8
<i>Зона 1 (субмеридиональная)</i>				
Зол 02	Р. т. 1(поверхность)	Траншея	34,3	7,6
Зол 05	"	"	27,2	6,5
СА 28182	Р. т. 1(шт. 1, кв.1)	Северный блок	7,2	6,4
СА 28183	"	"	24,6	5,9
VL - 0	Секущая северо-восточная жила (штрек 1, восточная стенка 31 м)	"	46,8	3,1
ZZ1/Ad13.9	Р. т. 1(шт. 1, забой 13,9 м)	Центральный блок	24,2	5,8
VI - 2	" (шт. 1, забой 81 м)	"	75,4	5,7
VI - 2/1	"	"	73,6	5,7
СА 28187	" (шт. 1, кв. 2, юж. ст.)	Южный блок	5,2	4,5
СА 28188	"	"	22,8	4,8
<i>Зона 14</i>				
СА 28095	Р. т. 11 (поверхность)	Канавы 901	1,4	6,3
СА 28097	"	"	18,8	6,4
СА 28098	"	"	22,4	7,2
СА 28099	"	"	7,2	7,6
СА 28100	"	"	6,8	7,9
СА 28101	"	"	4,8	6,3
СА 28102	"	"	3,6	7,5
СА 28103	"	"	10,0	6,9
СА 28105	"	"	72,6	10,8
СА 28106	"	"	128,0	12,3
<i>Зона 17</i>				
Zol/tr7/1	Рудное тело 7	Траншея 7	214,0	4,0
СА 28116	"	"	10,0	4,1
СА 28110	Рудное тело 15	Канавы 904	4,8	5,4
СА 28111	"	"	14,8	5,7
VL - 5	"	"	356,0	4,2
СА 28112	"	"	434,8	4,2
СА 28120	"	Южнее к-904	74,4	7,7
СА 28122	"	"	107,6	8,4
<i>Зона 22 (субмеридиональная)</i>				
СА 28176	Зона 22 (поверхность)	Траншея 22	85,6	6,6
Зол 04	"	"	53,2	7,8

Формирование руд Главной зоны происходило в период с 7,2 до 3,8 млн. лет (семь определений), т.е. от верхнего миоцена до верхнего плиоцена. Продолжительность рудоотложения в этом случае оценивается в 3,4 млн. лет.

В зоне 22, расположенной севернее Главной зоны, возраст определен только для двух проб руд, их абсолютный возраст соответствует 7,8 и 6,6 млн. лет, что соответствует верхнему миоцену. Ориентировочная продолжительность рудоотложения – 1,2 млн. лет.

В центральной части рудного поля исследовались: рудное тело 11 зоны 14 и рудные тела 7 и 15 зоны 17.

В зоне 14 на дневную поверхность выведены более древние руды, чем в зоне Главной. Здесь формирование руд заняло большее время и охватило интервал возрастов с 12,3 до 6,3 млн. лет (десять определений), что соответствует среднему-верхнему миоцену и может быть сопоставимо с возрастным интервалом оруденения Агинского месторождения. Продолжительность рудоотложения в зоне 14 составляет в данном случае 6,0 млн. лет.

В зоне 17 находятся более молодые руды, абсолютный возраст которых изменяется от 8,4 до 4,0 млн. лет (восемь определений), т.е. их верхняя возрастная граница захватывает верхний плиоцен, что почти аналогично рудам Главной зоны.

В зоне 1 на северо-востоке рудного поля Золотого детально изучено рудное тело 1 субмеридионального простираения. На поверхности зоны абсолютный возраст руд рудного тела 1 по двум пробам определен в 7,6 и 6,5 млн. лет.

На горизонте штольни (рис. 1) это же рудное тело разбито разрывными нарушениями северо-восточного направления на три блока: северный, центральный и южный. В северном блоке абсолютный возраст руд от 6,4 до 5,8 млн. лет (три определения); в центральном блоке – 5,7 млн. лет (два определения); в южном блоке – 4,8–4,5 млн. лет (два определения). Отмечается тенденция уменьшения возраста руд: по вертикали – от поверхности на глубину и по горизонтали – с севера на юг. На основании этого можно предположить, что северный фланг рудной зоны 1 менее эродирован, чем ее центральная и южная части.

Анализ геохронологических данных по рудам рудного поля месторождения Золотое позволяет сделать некоторые предварительные выводы: 1) формирование руд происходило в период с 12,3 по 3,1 млн. лет, т.е. со среднего миоцена по поздний плиоцен; продолжительность рудоотложения – 9,2 млн. лет; 2) более молодые руды располагаются на более глубоких горизонтах рудных зон.

#### ***Возраст рудовмещающих диоритов на рудном поле Золотом***

Нами изучался абсолютный возраст не только руд, но и диоритовых интрузий (табл. 5), в одних случаях – рудовмещающих, в других – распо-

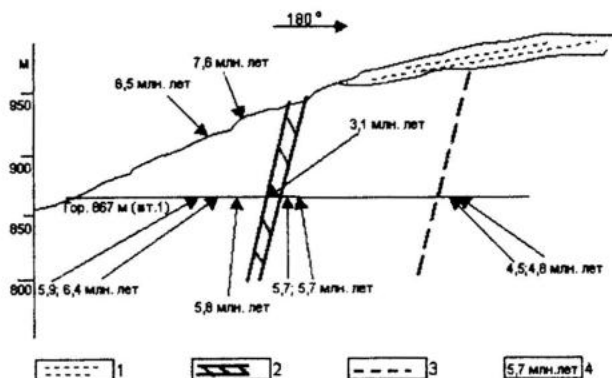


Рис. 1. Распределение абсолютного возраста руд по падению и простиранию рудной зоны 1 рудного поля Золотое (проекция на вертикальную плоскость). 1 – рыхлые современные водно-ледниковые отложения; 2 – секущая кварцевая жила северо-восточного простирания; 3 – разрывное нарушение северо-восточного простирания; 4 – величина абсолютного возраста руд, определенная методом Степанова-Лезина

Таблица 5

**Абсолютный возраст вмещающих пород рудного поля и руд месторождения Золотое (метод Степанова-Лезина)**

№ проб (вмещ. пород)	Возраст (млн. лет)		Au г/т в диорите	Положение отобранных проб вмещающих пород
	Диорит	Руда		
<i>Зона Главная</i>				
11704	9.1	7.2–7.1		Западный блок
Zgd-1	8.2	6.7–6.0		Центральный блок
Zgd-2	7.8	3.8		Восточный блок
<i>Зона 1</i>				
2163	8.4	7.6–6.5		Поверхность
СА 28140	7.5	6.4–4.5	0,3	Шт.1 (гор. 826 м), секущая жила северо-восточного простирания
		3,1		Шт.1 (штрек 1, 31 м, восточная стенка), секущая жила северо-восточного простирания
<i>Зона 14</i>				
СА 28104	15.4	12,3–6,3	0,3	Поверхность
СА 28094	15.3		0,3	"
СА 28096	14.0		0,6	"
СА 28093	14.9		0,3	"
СА 28089	14.3		1,2	"
Zt/96	13.3			"
<i>Зона 22</i>				
1752	8,6	7,8–6,6		Поверхность

ложенных в непосредственной близости от рудоносных зон. Полученные по 12 определениям данные по абсолютному возрасту диоритов (15,4 – 7,1 млн. лет) позволяют отнести исследованные рудовмещающие диоритовые интрузии к единому возрастному периоду – миоцену. При этом в центральной части рудного поля рудовмещающие диориты имеют больший возраст. Во всех изученных случаях возраст вмещающих диоритов, естественно, больше возраста руд, образовавшихся в них.

Возрастные взаимоотношения руд и рудовмещающих диоритов приведены в табл. 5, из которой видно, что оруденение на рудном поле Золотом на дневной поверхности в трех рудоносных зонах находится в одно-возрастном временном интервале (рис. 2). Наиболее молодые на месторождении руды зафиксированы: в зоне Главной (в Восточном блоке на поверхности) и в зоне 1 (на горизонте штольни, в 150 м от дневной поверхности).

Название зон, рудных тел	Возраст млн лет	Миоцен										Плиоцен														
		12,2	10,8	8,8	8,0	7,8	7,6	7,4	7,2	7,0	6,8	6,6	6,4	6,2	6,0	5,8	5,6	5,4	4,8	4,6	4,2	4	3,8	3,2	3,1	3,0
<b>Главная рудная зона</b>																										
Западный блок	7,2-7,1																									
Центральный блок	6,7-6,0																									
Восточный блок	3,8																									
<b>Рудная зона 1</b>																										
Поверхность	7,6-6,5																									
Гор. Шт. 1 (северный блок)	6,4-5,9																									
Гор. Шт. 1 (центральный блок)	5,8-5,7																									
Гор. Шт. 1 (южный блок)	4,8-4,6																									
С.В. Жила, секущая зону 1	3,1																									
<b>Центральный участок</b>																										
Зона 14 рудное тело 11	12,3-6,3																									
Зона 17 рудное тело 7	4,1-4,0																									
Зона 17 рудное тело 15	5,4-4,2																									
Зона 22	7,8-6,6																									

Рис. 2. Абсолютный возраст руд рудного поля Золотого.

Анализ возрастов вмещающих диоритов показывает, что временной перерыв между формированием диоритовых интрузий и началом рудоотложения ориентировочно составлял от 0,8 до 4,0 млн. лет.

### Выводы

1. Впервые проведен относительно детальный по площади и вертикали геохронологический анализ формирования руд золоторудных объектов на примере месторождений Центральной Камчатки: Агинское и Золотое.

2. Определение абсолютного возраста методом Степанова-Лезина позволяет проводить практически сплошное геохронологическое датирование пород и руд на изучаемых месторождениях и строить карты изохрон в трехмерном пространстве.

3. Полученные данные по абсолютному возрасту руд золоторудных месторождений Центральной Камчатки позволили установить их миоцено-плиоценовый возраст (12,3–3,1 млн. лет) и оценить длительность рудоотложения на месторождении Агинское величиной, равной минимум 6,6 млн. лет.

4. Формирование руд Главной зоны рудного поля месторождения Золотое происходило в период с 7,2 до 3,8 млн. лет, т.е. от верхнего миоцена до верхнего плиоцена и заняло по крайней мере 3,4 млн. лет.

5. Формирование руд зоны I рудного поля Золотого происходило в период с 7,6 по 3,1 млн. лет, т.е. от верхнего миоцена до верхнего плиоцена и заняло ориентировочно 4,5 млн. лет.

6. Отмечена следующая закономерность, проявленная на обоих изученных месторождениях – более молодые руды размещаются на более глубоких горизонтах рудного тела. Можно предположить, что при одностадийном процессе отложение руд происходит последовательно: вначале ближе к палеоповерхности, затем, по мере остывания рудоносного флюида, «**зоны рудоотложения**», следуя за оптимальной изотермой, отступают в глубину. Поэтому, естественно, возраст оруденения должен быть тем меньше, чем глубже рудный горизонт.

7. Полученные данные об абсолютном возрасте вмещающих диоритов месторождения Золотое (15,4–7,1 млн. лет) позволяют отнести исследованные рудовмещающие диоритовые интрузии к единому возрастному периоду – миоцену. При этом в центральной части рудного поля рудовмещающие диориты древнее, а на флангах моложе. Геохронологический анализ показывает, что временной перерыв между формированием диоритовых интрузий и началом рудоотложения ориентировочно составлял от 0,8 до 4,0 млн. лет.

8. Определение абсолютного возраста выведенных на поверхность вмещающих пород и рудных тел, помогает оценивать глубину эрозийного среза.

При написании этой статьи при расчете возрастов, кроме авторских исходных данных, были использованы некоторые результаты, полученные в Центрально-Камчатской ГРЭ ПГО «Камчатгеология». Авторы выражают всем, кто имел какое-либо отношение к этим работам, свою искреннюю благодарность.

### **Литература**

1. Андреева О.В., Зотов А.В. Метасоматическая зональность в измененных породах современной гидротермальной деятельности. Проблемы вертикальной метасоматической зональности. – М.: Наука, 1982, с. 14–36.

2. Иванов В.В., Лейер П. Новые данные по аргон-калиевому датированию возраста золото-серебряного оруденения Корякии, Камчатки и Курил. // Геология и полезные ископаемые Камчатской области и Корякского АО. – П.-К.: Камшат, 1999, с. 107–108.

3. Лезин В.И. Один из вариантов минералого-геохимической модели эволюционирования гидротермальной рудообразующей системы. // Минералогия и геохимия вулканогенных рудных объектов и современных гидротермальных систем. – П.-К.: ИВ ДВО РАН, 2001, с. 13–21.

4. Петренко И.Д. Золото-серебряная формация Камчатки. – П.-К.: ВСЕГЕИ, 1999, с. 55–57.

5. Петренко Т.Д., Большаков Н.М. Структурная позиция и возраст золото-серебряного оруденения Южной Камчатки на примере Мутновского месторождения. // Тихоокеанская геология, 1991, № 5, с. 100–111.

6. Шеймович В.С., Патока М.Г. Геологическое строение зон активного кайнозойского вулканизма. – М.: Геос, 2000, с. 104.

7. Щепотьев Ю.М., Петренко И.Д., Вартамян С.С. Особенности геологического строения рудного поля в палеовулканической структуре. // Труды ЦНИГРИ, 1978, вып. 133, с. 29–40.

8. Щепотьев Ю.М., Вартамян С.С., Орешин В.В., Гузман Б.В. Золоторудные месторождения островных дуг Тихого океана. // Труды ЦНИГРИ, 1989, с. 244.

*С.Г.Кряжев, А.П.Глухов, О.В.Русинова, С.В.Кузнецова***ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ  
ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТО-КВАРЦЕВОГО  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ СОВЕТСКОЕ***ЦНИГРИ, Москва*

Рассмотрены основные закономерности распределения изотопов серы в сульфидах и параметры физико-химического режима рудообразования. Изотопно-геохимическими данными установлена отчетливая серно-изотопная зональность оруденения разных порядков, проявленная на уровне рудных тел, рудных зон и рудного поля в целом. Результаты изучения газово-жидких включений методами криотермометрии: определены состав и концентрация рудообразующих растворов, температурный режим и давление минералообразования. С учетом  $fO_2$ - $pH$  условий формирования сульфидной минерализации оценен изотопный состав суммарной серы флюидов и сделан вывод о вероятных источниках этого элемента. В целом выявленные в рудном поле закономерности распределения изотопов серы и углерода хорошо согласуются между собой и свидетельствуют о смене порододоминантного режима ранних стадий метапреобразований на флюидодоминантный при формировании золото-сульфидной минерализации во внутренних зонах метасоматического ореола.

***Введение***

Месторождение Советское является классическим представителем золото-кварцевых месторождений, локализованных в терригенных углеродистых толщах. Месторождение эксплуатировалось с 1908 г., за этот период подземные горные выработки достигли глубин свыше 500 м, а скважины – более 1 км. Высокая степень геологической изученности месторождения и большой вертикальный размах оруденения предоставляют исключительные возможности для исследования параметров изотопно-геохимического и физико-химического режимов рудообразования. На примере Советского месторождения изучался состав флюидных систем, формирующих золотое оруденение в черносланцевых толщах [7]. Ранее были определены основные закономерности распределения в рудном поле изотопов углерода карбонатов и органического вещества [3]. Статья посвящена, главным образом, исследованию вариаций изотопного состава сульфидной серы. Сульфидная минерализация на месторождениях подобного типа тесно связана с золотом, поэтому выяснение условий формирования сульфидов имеет ведущее значение для реконструкции процессов рудоотложения и определения источников продуктивных гидротермальных растворов.

***Основные черты геологического строения***

Месторождение Советское расположено в северо-восточной части Енисейского кряжа, входящего в состав западного складчатого обрамле-

ния Сибирской платформы. Территория рудного района сложена терригенными и терригенно-карбонатными отложениями сухопитской серии верхнего протерозоя, в состав которой входят (снизу вверх) кординская, горбилковская и удерейская свиты. По содержанию золота (в среднем 5 мг/т) рудовмещающие породы серии не отличаются от безрудных [4]. Золоторудные месторождения и рудопроявления приурочены к протяженной зоне рассланцевания в составе Ишимбинского глубинного разлома и располагаются в восточном секторе крупного куполовидного поднятия, в пределах которого сосредоточено значительное количество полихронных интрузий позднего рифея – раннего палеозоя (1000–450 млн. лет). Взаимоотношения золотого оруденения района с магматизмом окончательно не выяснены. К-Ag возраст мусковита из оторочек жильного кварца  $870 \pm 35$  млн. лет наиболее близок возрасту гранитоидов Татарско-Аяхтинского комплекса ( $850 \pm 50$  млн. лет). Изохронный Rb-Sr возраст серицит-карбонат-кварцевых метасоматитов с золотосодержащим арсенопиритом составил  $794 \pm 15$  млн. лет [5].

### *Исходный материал и методы изучения*

Пробы для исследований отбирались из горных выработок и керна буровых скважин. Поскольку месторождение характеризуется выраженным телескопированием оруденения, опробование проводилось по методу «полигонов» – участков минерализованной зоны мощностью в первые метры, на которых отбирались все разновидности сульфидной минерализации. По результатам анализов для каждого участка оценивался общий разброс вариаций изотопного состава серы в каждой из выделенных ассоциаций сульфидов. Подобный подход исключает влияние неравномерности опробования при различном числе проб на участках. Пространственное положение участков отбора проб указано в номерах образцов, которые составлены по схеме «№ обр. –квершлаг–горизонт–рудное тело» или «№ скважины/метр».

Указанным способом практически в полном объеме (12 поперечных сечений на 600 м по простиранию) была изучена VI рудная зона, включая надрудное и подрудное пространство, вскрытое скважинами. В пределах рудной зоны выделено 5 рудных тел, имеющих форму прерывистых вытянутых по восстанию столбов (рис. 1). Глубокие горизонты месторождения (VII рудная зона, расположенная под VI) изучены по керну скважин 642 и 581. Фланги рудного поля опробованы по керну поисковых скважин. В целом было проведено около 300 изотопных анализов.

Сульфиды выделяли под бинокуляром и переводили в  $SO_2$  реакцией с  $CuO$  при  $760^\circ C$  с последующей криогенной очисткой газа и анализом изотопного состава серы на масс-спектрометре МИ1201. Результаты пересчитывали по отношению к метеоритному стандарту CDT. Концентрации золота и других примесей в сульфидах были определены инструментальным нейтронно-активационным методом (аналитики Г.Ч.Витоженец, В.М.Кулигин).

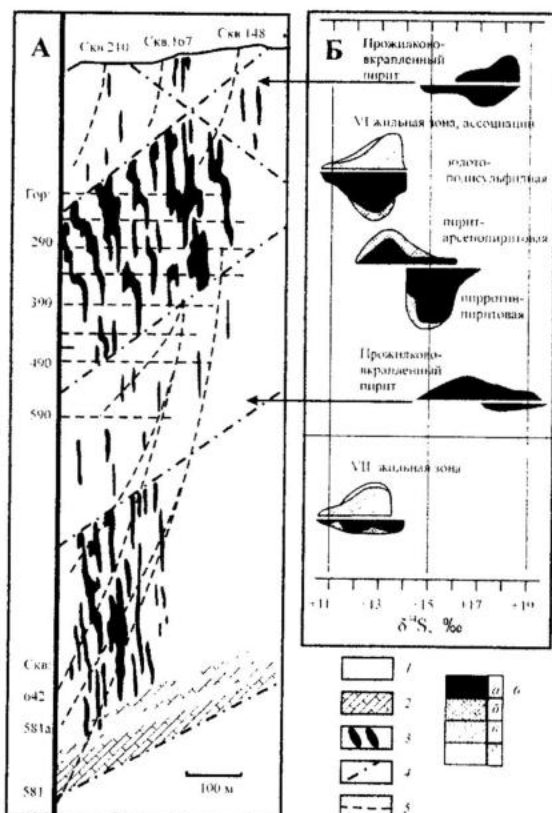


Рис. 1. Разрез через центральную часть месторождения Советское (А) и вариации изотопного состава серы сульфидов (Б).

1 – филлиты, сланцы; 2 – известняки; 3 – кварцевые жилы и зоны прожилков; 4 – разломы; 5 – проекции выработок и скважин; 6 – минералы: а – пирит; б – арсенопирит; в – пирротин; г – сфалерит, халькопирит.

Для оценки физико-химических параметров рудообразования были изучены флюидные включения в кварце, ассоциирующем с сульфидами. Включения исследовали в полированных пластинах в универсальной криотермокамере оригинальной конструкции ЦНИГРИ, позволяющей проводить измерения температур фазовых переходов в интервале  $-180...+600^{\circ}\text{C}$  с точностью  $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ .

### Изотопно-геохимические параметры руденения

Результатами изотопных анализов (табл. 1, 2; рис. 1) установлено, что выделяемые на месторождении типы сульфидной минерализации значительно различаются по изотопно-геохимическим параметрам. При этом за-

Таблица 1

## Изотопный состав серы сульфидов месторождения Советское

Участок	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰	Число проб
<i>Рудные тела (VI жильная зона), золото-полисульфидная ассоциация</i>			
Кв. 70-74, гор. 240-390, р.т. 1	Пирротин-2	+11,5...+13,6	5
"	Пирит-2	+10,1...+13,5	7
"	Арсенопирит-2	+11,3...+12,5	3
Кв. 74-82, гор. 290-340, р.т. 5	Пирротин-2	+12,7...+13,4	2
"	Пирит-2	+11,5...+13,4	4
"	Арсенопирит-2	+11,8...+12,8	2
Кв. 86, гор. 340, р.т. 5	Пирротин-2	+11,5...+13,2	10
"	Пирит-2	+12,2...+13,8	13
"	Арсенопирит-2	+11,6...+13,3	3
"	Сфалерит	+11,1...+12,7	5
Кв. 86-92, гор. 290-340, р.т. 1	Пирротин-2	+10,6...+13,7	8
"	Пирит-2	+11,0...+13,9	16
"	Арсенопирит-2	+12,6...+13,1	2
<i>Рудные тела (VII жильная зона), золото-полисульфидная ассоциация</i>			
Скв. 581, инт. 640-650	Пирротин-2	+13,1...+13,4	4
"	Пирит-2	+13,2...+13,7	2
Скв. 581, инт. 710-1100	Пирротин-2	+11,1...+12,9	8
"	Сфалерит	+13,2	1
Скв. 581а, инт. 690-840	Пирротин-2	+10,7...+13,1	8
"	Халькопирит	+12,2	1
"	Сфалерит	+12,9	1
Скв. 642, инт. 350-375	Арсенопирит-2	+11,4...+12,9	2
"	Пирит-2	+10,9...+12,2	3
"	Пирротин-2	+11,3...+12,6	3
Скв. 642, инт. 560-720	Пирит-2	+11,7...+13,6	11
"	Пирротин-2	+12,1...+13,1	14
"	Халькопирит	+11,2	1
<i>Рудные тела (VI жильная зона), пирит-арсенопиритовая ассоциация</i>			
Кв. 70-74, гор. 240-390, р.т. 1	Арсенопирит-1	+12,9...+14,4	5
"	Пирит-1	+12,6...+13,8	8
Кв. 74-82, гор. 240-340, р.т. 5	Арсенопирит-1	+12,3...+12,8	2
"	Пирит-1	+12,9...+13,7	4
Кв. 84-92, гор. 340, р.т. 5	Арсенопирит-1	+14,3...+15,1	4
"	Пирит-1	+14,0...+15,7	7
<i>Рудные тела (VI жильная зона), пирротин-пиритовая ассоциация</i>			
Кв. 72-76, гор. 290-390, р.т. 1	Пирит-1	+14,2...+15,8	13
Кв. 74-82, гор. 240-340, р.т. 5	"	+14,0...+15,6	16
Кв. 84-92, гор. 340, р.т. 5	"	+14,5...+16,4	10
Кв. 88-92, гор. 290-340, р.т. 1	"	+14,2...+16,6	17
"	Пирротин-1	+14,0...+15,1	6
<i>Рассеянная прожилково-вкрапленная минерализация</i>			
Уч. Каскадный, скв. 3, 76	Пирит-1	+15,4...+18,3	11
Скв. 167, 210	"	+14,8...+18,3	5
Кв. 92-98, гор. 290	"	+15,6...+17,6	3
Кв. 82-90, гор. 390-490	"	+16,0...+19,3	6
Скв. 642 80-250 м	"	+14,9...+17,7	4
Шт. I гор. 390	"	+14,5...+18,5	9
"	Пирит-2	+13,1...+13,9	4
Уч. Каскадный, скв. 67-68	"	+10,7...+13,1	7
<i>Сульфидная вкрапленность в углеродистых породах</i>			
Скв. 148, 167, 210	Пирит-0	+16,1...+18,3	13
Уч. Каскадный, скв. 3, 75	"	+16,2...+18,2	2
Кв. Главный, гор. 590	"	+16,2...+20,6	7
Скв. 581, инт. 880-910	Пирротин-0	+15,3...+17,7	3

## Концентрация элементов-примесей в сульфидах

Минерал	Содержание элементов, г/т				Число проб
	Au	As	Sb	Co	
Пирит-0	<u>0,01-3,5</u>	<u>73-1630</u>	<u>4-24</u>	<u>44-874</u>	13
	0,7	720	7	412	
Арсенопирит-1	<u>2,3-11,6</u>	-	<u>66-113</u>	<u>&lt;10-261</u>	6
	4,7		91	105	
Пирит-1	<u>0,2-14,7</u>	<u>43-2400</u>	<10	<u>8-689</u>	23
	3,8	1145		204	
Пирит-2	<u>0,01-38,4</u>	<u>&lt;10-1600</u>	<u>&lt;10-359</u>	<u>36-3290</u>	19
	9,4	471	36	495	
Пирротин-2	<u>0,01-0,8</u>	<u>&lt;10-284</u>	<10	<u>32-578</u>	9
	0,2	80		256	

*Примечание.* В числителе – пределы содержаний, в знаменателе – средние значения.

кономерности пространственного размещения минеральных ассоциаций обусловили отчетливо зональное распределение  $\delta^{34}\text{S}$  в объеме рудного поля.

В центральных частях рудных тел (рудных столбах) преимущественно проявлена *золото-полисульфидная* минерализация – пирротин-2 и пирит-2 с включениями арсенопирита-2, сфалерита, галенита, самородного золота. Указанные сульфиды отличаются наиболее низкими значениями  $\delta^{34}\text{S}$ , охватывающими интервал от +10 до +14‰ с четким максимумом +12,5±1‰. Сосуществующие пирит, арсенопирит, пирротин и сфалерит значимо не различаются по  $\delta^{34}\text{S}$ , что свидетельствует об отсутствии изотопного равновесия между ними [8]. Исключение составляют полиминеральные выделения и прожилки центральной части рудного тела 5 (обр. 195 и 196-86-340-5). Пирит  $\delta^{34}\text{S}$  +13,1...+13,2 находится здесь в сростках со сфалеритом  $\delta^{34}\text{S}$  +11,7...+11,9 и самородным золотом. В сфалерите  $\delta^{34}\text{S}$  +11,1 отмечены включения галенита  $\delta^{34}\text{S}$  +8,0. Такое распределение изотопов серы между сульфидными фазами соответствует равновесному при температуре их совместной кристаллизации 205±15°C [8].

Минерализация, вскрытая глубокими скважинами в VII жильной зоне, по минеральному составу и изотопным характеристикам близка золото-полисульфидному минеральному комплексу. Пирротин, проявленный здесь в кварцево-жильных зонах в ассоциации с карбонатами, хлоритом, сфалеритом и галенитом, по  $\delta^{34}\text{S}$  не отличим от аналогичной минерализации рудных тел VI жильной зоны (см. рис. 1).

Содержание золота в пробах пирита-2 варьирует в очень широких пределах (от следов до сотен г/т) и зависит от тщательности очистки минеральных фракций (см. табл. 2). В частности, наиболее низкое содержание 0,01 г/т установлено в пирите ( $\delta^{34}\text{S}$  +13,5‰), находящемся в

сростках с крупными выделениями самородного золота. В мономинеральных фракциях пирротина-2, очищенных магнитной сепарацией, концентрации элементов-примесей минимальны. С минеральными включениями, вероятно, связаны также повышенные концентрации сурьмы и кобальта, выявленные в пирите-2. При этом наиболее высокие содержания кобальта характерны для изотопно-легкого пирита ( $\delta^{34}\text{S} +11...+12\text{‰}$ ), что обусловило сильную отрицательную корреляцию между параметрами  $r(\text{Co}-\delta^{34}\text{S}) = -0,5$ . Во всех других случаях корреляционный анализ не выявил статистически значимых зависимостей в выборках.

Ранняя продуктивная *пирит-арсенопиритовая* ассоциация также проявлена в центральных зонах рудных тел и в целом по изотопному составу серы практически не отличима от вышеописанной (см. рис. 1Б). Однако на отдельных участках минералы ассоциации характеризуются относительно высокими  $\delta^{34}\text{S}$  (до  $+15,7\text{‰}$ ). В этих случаях отчетливо различаются две генерации арсенопирита и пирита, имеющие разный изотопный состав серы.

Пирит-1, слагающий призальбандовые участки рудных тел, иногда совместно с небольшим количеством пирротина (*пирротин-пиритовая ассоциация*) в еще большей степени обогащен тяжелым изотопом серы ( $\delta^{34}\text{S}$  в среднем составляет  $+15\pm 1\text{‰}$ , повышаясь до  $+16,6\text{‰}$ ). Золото в пирите-1 распределено более равномерно, характерна повышенная мышьяковистость пирита (в среднем  $0,1\% \text{As}$ ).

На участках совмещения разновозрастных ассоциаций, как правило, сосуществуют две генерации сульфидов с разным изотопным составом серы (рис. 2). При этом изотопная гетерогенность сохраняется в пределах штурфов, что свидетельствует о слабом взаимодействии растворов поздней стадии с ранее отложенными минералами. Подобная закономерность может быть связана с отсутствием боковой диффузии при относительно быстром движении флюида по системе трещин.

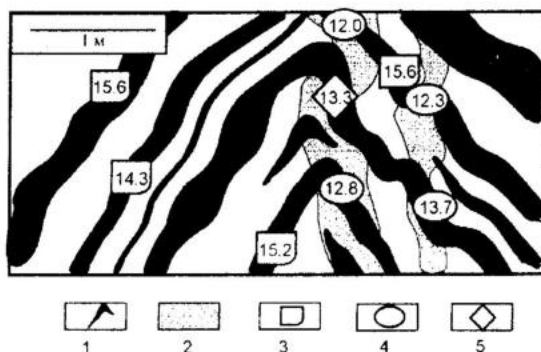


Рис. 2. Взаимоотношения разновозрастных золото-сульфидных ассоциаций (гор. 340, кв. 92, р.т. 1).

1 - кварцевые жилы с пиритом-1; 2 - зона развития золото-полисульфидной ассоциации. Цифры - значения  $\delta^{34}\text{S}$ . Проанализированные минералы: 3 - пирит-1; 4 - пирротин-2; 5 - пирит-2 и арсенопирит-2 с самородным Au.

За пределами контура рудных тел интенсивность сульфидной минерализации резко снижается. Кварцевые жилы и прожилки содержат здесь редкие выделения пирита-1, а во вмещающих углеродистых породах отмечаются ореолы сульфидной вкрапленности (пирит-0). К таким интервалам убогой прожилково-вкрапленной минерализации относятся участки, опробованные в зонах выклинивания изученных рудных тел по падению и восстановлению, в зонах непромышленного кварц-сульфидного оруденения на флангах месторождения и его глубоких горизонтах (между VI и VII рудными зонами). Содержание тяжелого изотопа серы в сульфидах здесь достигает максимальных значений при относительно широкой дисперсии,  $\delta^{34}\text{S}$  от +14,5 до +20,6‰. Близость изотопно-геохимических характеристик пирита-1 и пирита-0 позволяет отнести их к единому генетическому типу. Более поздние карбонат-сульфидные прожилки, иногда отмечаемые в зонах рассеянной минерализации, по  $\delta^{34}\text{S}$  соответствуют сульфидам золото-полисульфидной ассоциации.

Таким образом, в целом сульфиды рудного поля характеризуются достаточно однородным изотопным составом серы — общий разброс составил не более 10‰. Для раннего этапа оруденения характерна отчетливо выраженная центростремительная серноизотопная зональность с вектором +20 → +11%. Поздний этап минерализации отличается относительно постоянным изотопным составом  $\delta^{34}\text{S}$  +12±2, сохраняющимся во всем изученном интервале глубин.

### ***Состав и свойства флюидных включений в кварце***

Основная масса кварца-1 несет следы интенсивного предрудного метаморфизма и не содержит крупных газовой-жидких включений. Однако на участках наложенной сульфидной минерализации появляется большое количество вторичных включений, основная часть которых расположена в зонах развития кварца-2. Центральная часть таких зон выполнена минералами главной продуктивной стадии: крупнозернистым агрегатом хлорита и карбоната, мелкозернистым пиритом и арсенопиритом, пирротинном. В кварце, карбонате и пирите отмечены мелкие выделения сфалерита и самородного золота. Флюидные включения концентрируются в непосредственной близости от указанных минералов, окружая их своеобразным ореолом. Подобные взаимоотношения позволяют предполагать, что в вакуолях заключены реликты рудообразующих растворов.

Большинство включений при комнатной температуре содержит две фазы — жидкую и газообразную. Жидкая фаза представляет собой раствор хлоридов щелочных металлов с примесью ионов Ca и Mg, на что указывают температуры протаивания эвтектики от -20 до -39°C (табл. 3). В газообразной фазе при охлаждении выявлена углекислота. Значительное понижение температуры тройной точки CO<sub>2</sub> (-59...-62°C) указывает на существенную примесь других газов. По данным [7] основными примесями в углекислоте являются метан и азот. Поскольку указанные газы влияют

на температуру плавления газогидрата и температуру гомогенизации углекислоты, приведенные ниже оценки концентраций растворов и плотности углекислоты следует считать максимально возможными.

Таблица 3

**Параметры флюидных включений в кварце месторождения Советское**

№ обр.	$T_{эвт.}$ °C	$T_{пл. льда}$ °C	$T_{пл. ГГ}$ °C	$T_{гом.}$ °C	$T_{пл. CO_2}$ °C	$T_{гом. CO_2}$ °C	Число включений
<i>Вторичные в кварце-1 в ассоциации с арсенопиритом-1</i>							
1-74-390-1	-21,0	Не обн.	+10	345-355			10
2-74-390-1	-27,8	-11,4	Нет	355-365			50
<i>Первичные в кварце-2</i>							
196-86-340-5	-20	-7,5	+9	315-330			20
102-74-340-3			+8	320-330	-61	9-14	50
581/638			+12,5	360-380			
581/918	-24,5	-6,8	+13,0	350			15
<i>Вторичные в кварце-2 в ассоциации с золото-полисульфидной минерализацией</i>							
102-74-340-3			+5	260-280	-62	18	
196-86-340-5				240-270			
151-92-340-1	-33	-6		230-250			
29-74-390-5		-7		230-250			10
102-74-340-3	-28	-6	+4	230-250	-59	21-23	
196-86-340-5	-39	-17,7		130-170			10
102-74-340-3	-25	-5,5		130-160			25
581/638				320-340			40
581/745	-22	-6,5		300-330			

Пустые строки означают, что фазовый переход недостаточно четко выражен или отсутствует.

По взаимоотношениям с вмещающим кварцем, степени наполнения и температуре гомогенизации отчетливо выделяются четыре типа включений, которые при этом все могут присутствовать в одном кристалле кварца-3 размером 2x2 мм.

Включения *первого типа*, первичные по отношению к кварцу-2, располагаются изолированными группами, иногда находятся в контакте с крупными выделениями карбоната в кварце, либо содержат в своем составе ксеноморфную карбонатную фазу. Объем газовой фазы составляет около 40%, гомогенизация включений происходит при 315-330°C и сопровождается критическими явлениями, указывающими на близость флюида к линии двухфазового равновесия.

Все остальные включения вторичны по отношению к кварцу-2. Наибольшей распространенностью пользуются включения *второго типа*, содержащие около 25% газовой фазы и образующие несколько генераций, отличающихся температурами гомогенизации. Общий интервал  $T_{гом}$  сос-

тавил 230–280°C. По сравнению с первичными включения характеризуются более низкими  $T_{пл}$  газогидрата, а также более высокими  $T_{гом}$  углекислоты. Наиболее вероятно, что указанные отличия обусловлены в первую очередь снижением количества метана и азота в составе растворов.

К *третьему типу* отнесены включения низкокипящих газов, гомогенные при комнатной температуре. При охлаждении в них появляется газовый пузырек или конденсируется жидкая фаза, затем вымораживается углекислота. Тройная точка  $CO_2$  значительно смещена в область низких температур (до  $-74^\circ C$ ). В одном случае наблюдалась небольшая фаза, плавление которой происходило при  $-86...-87^\circ C$ . Предположительно фаза идентифицирована как сероводород. Гомогенизация включений происходит как в жидкую, так и в газовую фазы в широком интервале от  $-81$  до  $-9^\circ C$ . Исследование описываемых включений методами КР-спектроскопии показало [7], что в вакуолях заключена смесь углекислоты, метана и азота в различных соотношениях, что и определяет широкие вариации  $T_{гом}$ .

В тесной ассоциации с вышеописанными находятся газовой-жидкие включения *четвертого типа*, содержащие небольшой (около 10%) газовый пузырек и гомогенизирующиеся в интервале  $130-170^\circ C$ . Признаки растворенных газов в таких включениях отсутствуют, а концентрация солей может достигать 20% NaCl экв. Выявленное скачкообразное понижение температур гомогенизации (от 230 до  $170^\circ C$ ) не случайно и подтверждено большим статистическим материалом [7]. По нашему мнению, отсутствие на месторождении включений с  $T_{гом}$   $175-225^\circ C$  прежде всего обусловлено полной дегазацией растворов при  $230^\circ C$ , вследствие чего резко возросло влияние давления на температуру гомогенизации. Величина давления, необходимого для наблюдаемого смещения  $T_{гом}$ , составляет около 50 Мпа [6]. Гомогенизация газовых включений (третий тип) как в жидкую, так и в газовую фазу указывает на близость плотности флюида к критической (около  $0,5 \text{ г/см}^3$ ). Давление их образования в интервале температур  $300-250$  также оценивается в 50 Мпа и соответствует глубинам порядка 2 км.

Включения, ассоциирующие с кварцем-2 и пирротинном-2 в VII жильной зоне (скв. 581), значительно отличаются от вышеописанных температурами гомогенизации, которые повышены в среднем на  $50^\circ C$  (см. табл. 3). Палеотемпературный градиент, таким образом, составлял  $10^\circ C/100 \text{ м}$ . Относительное повышение  $T_{пл}$  газогидрата может быть связано с увеличением доли метана в составе флюида и/или со снижением концентрации солей.

Рассмотренный практически непрерывный ряд сосуществующих включений, очевидно, отражает эволюцию флюида в период отложения золото-полисульфидного минерального комплекса: достаточно быстрое остывание растворов и их дегазацию на фоне развития трещиноватости. Не исключено, что сброс давления вследствие тектонических подвижек послужил основным механизмом отложения золото-полисульфидных руд.

Включения, которые могут быть связаны с процессом формирования ранней пирит-арсенипиритовой минерализации, обнаружены только на одном участке в перекристаллизованном кварце-1 с арсенипирит-пиритовой минерализацией ( $\delta^{34}\text{S} = +14-15\text{‰}$ , обр.(1-2)-74-390-1). Включения исключительно газовой-жидкие, признаки газов выявляются только по образованию газогидрата ( $T_{\text{пл}}$  около  $+10^\circ\text{C}$ ). Температуры гомогенизации составили  $345-365^\circ\text{C}$ , что указывает на более высокотемпературный характер оруденения ранней стадии.

### Обсуждение результатов

Известно, что в гидротермальном процессе изотопный состав сульфидной серы контролируется соотношением  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ , которое в свою очередь зависит от  $f\text{O}_2$  и pH [10]. При этом изотопный состав сульфидов может значительно отличаться от  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ . В рассматриваемом случае фугитивность кислорода при отложении основной массы сульфидов была близка равновесию пирит-пирротин ( $\lg f\text{O}_2 = -40,5$  при  $250^\circ\text{C}$ ). Устойчивость пирротина в ассоциации с хлоритом свидетельствует о малой кислотности раствора с pH около 4-6. При таких условиях практически вся сера в системе находится в сульфидной форме и выполняется условие  $\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} = \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  [10]. На восстановленный характер рудообразующего флюида указывает также значительное количество метана в газовой-жидких включениях, постоянство  $\delta^{34}\text{S}$  пирротина в широком температурном интервале от 350 до  $200^\circ\text{C}$ . Следовательно, измеренные значения  $\delta^{34}\text{S}$  минералов золото-полисульфидной ассоциации близки изотопному составу суммарной серы растворов и зависят прежде всего от источников этого элемента.

Изотопный состав пирита и арсенипирита ранней продуктивной ассоциации, проявленной в центральных частях рудных тел, характеризуется аналогичным интервалом  $\delta^{34}\text{S}$ , что, по нашему мнению, не случайно. Подобная закономерность указывает на единый источник серы золотоносных сульфидов месторождения, который на протяжении всего периода рудообразования отвечал значению  $\delta^{34}\text{S} + 12,5 \pm 1\text{‰}$ . Согласно существующим представлениям, подобная гомогенность характерна для серы длительно развивающихся глубинных магматических очагов [2]. Вместе с тем, высокое содержание тяжелого изотопа  $\text{S}^{34}$  однозначно свидетельствует в пользу преимущественно коровой природы серы. Вероятно, магматический очаг был контаминирован изотопно-тяжелой серой, характерной для пород складчатого обрамления Сибирской платформы [2].

С влиянием вмещающих пород может быть связан и прогрессивный рост значений  $\delta^{34}\text{S}$  в ореоле прожилково-вкрапленной минерализации, окружающей рудные тела. Очевидно, взаимодействие растворов с породами в наибольшей степени проявилось на ранних этапах развития рудно-магматической системы, когда преобладал гидротермально-метасоматический

режим минералообразования. На позднем этапе при развитии гидротермально-трещинных систем вмещающая среда уже не оказывала существенного влияния на изотопные параметры флюида. Сделанный вывод полностью согласуется с результатами изучения изотопов углерода на месторождении, которые выявили смену порододоминантного режима ранних стадий метампреобразований флюидодоминантным при формировании золото-сульфидной минерализации во внутренних зонах метасоматического ореола [3]. Преимущественное концентрирование золота в центральных, наиболее «промытых» участках системы, свидетельствует в пользу привноса металла в составе флюидов из предполагаемого магматического источника.

### Выводы

На Советском золото-кварцевом месторождении отчетливо проявлена серноизотопная зональность, выраженная в прогрессивном понижении  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов от +20...+17‰ до +14...+11‰ от ранних генераций к поздним и от внешних зон метасоматического ореола к внутренним. Выявленная зональность является следствием изменения изотопного состава серы растворов при их взаимодействии с вмещающими осадочными породами.

Отложение минералов главной продуктивной ассоциации протекало в интервале 330–200°C на глубинах около 2 км при участии восстановленных поликомпонентных растворов, сера которых характеризуется значением  $\delta^{34}\text{S}$  +12,5±1‰. Источником рудоносных флюидов мог служить долгоживущий изотопно-гомогенный очаг, контаминированный серой корового происхождения.

### Литература

1. Бернштейн П.С., Петровская Н.В. Золоторудное месторождение Советское (Енисейский край). – М.: Недра, 1954.
2. Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. – М.: Недра, 1974.
3. Кузнецова С.В., Заири Н.М. Изотопно-углеродная зональность золото-кварц-сульфидного оруденения месторождения Советское. // Прикладная геохимия. Вып. 3. Прогноз и поиски. – М.: ИМГРЭ, 2002, с. 551–561.
4. Ли Л.В., Даценко В.М., Бовин Ю.П., Лопатин А.П. Углеродистое вещество и золото в черных сланцах Енисейского края. // Проблемы осадочной геологии докембрия. Вып. 7. Кн. 2 – М.: Наука, 1981, с. 214–220.
5. Новожилов Ю.И., Гаврилов А.М. Золото-сульфидные месторождения в углеродисто-терригенных толщах – М.: ЦНИГРИ, 1999, с. 84–85.
6. Реддер Э. Флюидные включения в минералах. – М.: Мир, 1987.
7. Томиленко А.А., Гибшер Н.А. Особенности состава флюида в рудных и безрудных зонах Советского кварц-золоторудного месторождения, Енисейский край (по данным изучения флюидных включений). // Геохимия, 2001, № 2, с. 167–177.
8. Фор Г. Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989.
9. Яновский В.М. Рудоконтролирующие структуры терригенных миогеосинклиналей. – М.: Недра, 1990.
10. Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. // Econ. Geol., 1972, 67, № 5, p. 551–575.

Й.Мажейка<sup>1</sup>, В.Варейкис<sup>2</sup>, А.Гудялис<sup>3</sup>

## ОЦЕНКА СОВРЕМЕННОГО И ГОЛОЦЕНОВОГО ОЗЕРНОГО ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ РАДИОИЗОТОПНЫМИ МЕТОДАМИ

<sup>1</sup>Институт геологии и географии, Литва, Вильнюс

<sup>2</sup>Вильнюсский университет, Литва, Вильнюс

<sup>3</sup>Институт физики, Литва, Вильнюс

Приводятся результаты исследования процессов осадконакопления в пяти озерах, расположенных в восточной части Литвы (оз. Друкшяй, Балтис, Лидякис, Глэбас и Варэнис). Используя гравитационную трубку Немисто, из оз. Друкшяй отобрано пять колонок отложений (до 70 см длины), которые разделены на слои мощностью от 1 до 6 см. Из центральных частей остальных озер таким же способом отобрано по одной колонке. В тонкослойных пробах определены активности <sup>210</sup>Pb и <sup>137</sup>Cs. Через каждый 1 м ручным буром со льда из всех озер отобраны пробы осадков мощностью 20 см для анализа <sup>14</sup>C (до 10 проб в одной скважине). Результаты интерпретированы на основе модели постоянного потока (*constant-flux-model*), по максимальным отклонениям от этой модели оценивая вероятные вариации осадконакопления. Рассчитаны три группы параметров: средняя скорость накопления сухой массы (г/см<sup>2</sup>/год), линейные скорости накопления сухой и влажной масс (см/год).

### Введение

В геологическом отношении территория Литвы находится в аккумуляционной зоне последнего четвертичного оледенения. В ходе дегляциации в зоне краевых образований сформировалось множество разнотектонических озерных бассейнов, в которых в голоценовое время происходило и происходит сейчас активное осадконакопление. Особенно оно активно в центральных зонах озер, где примерно в течение 10000 лет образовалась толща озерных отложений мощностью 12–18 м, состоящая преимущественно из органогенных отложений (сапропеля). Последовательно изучая разрез таких толщ с привлечением радиоизотопных методов можно оценивать на территориях, прилегающих к озерам, происходившие палеоклиматические и палеоэкологические изменения, привязывая их к детальной геохронологической последовательности.

Впервые метод свинца-210 (<sup>210</sup>Pb) для датирования был применен Голдбергом в 1963 г. [8], а для изучения озерных отложений – Кришнавами в 1970 г. [6]. В последующем исследования озерного осадконакопления с применением <sup>210</sup>Pb проводились во многих регионах мира [10, 13–14]. Часто совместно использовался и метод цезия-137 (<sup>137</sup>Cs), а иногда и радиоуглерода (<sup>14</sup>C) [1].

<sup>210</sup>Pb в донных отложениях имеет двойное происхождение. Одна часть <sup>210</sup>Pb образуется в отложениях *in situ* при распаде <sup>226</sup>Ra. Эта часть <sup>210</sup>Pb определяется по радиоактивному равновесию с предшественниками <sup>210</sup>Pb – изотопами <sup>214</sup>Pb и <sup>214</sup>Bi. Другая часть <sup>210</sup>Pb, используемая при да-

тировании, является неравновесной или избыточной ( $^{210}\text{Pb}$  excess), она образуется при сжигании ископаемого органического топлива и поступает в водные системы вследствие быстрого атмосферного переноса продуктов распада  $^{210}\text{Pb}$  и их выпадения с атмосферными осадками. Два хронологически привязанные события обуславливают распределение  $^{137}\text{Cs}$  в озерных отложениях – поступление  $^{137}\text{Cs}$  в атмосферу после аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 г. и глобальные выпадения  $^{137}\text{Cs}$  от атмосферных ядерных взрывов с максимумом в 1963–1964 гг.

В данной работе применен комплекс радиоизотопных методов для оценки скорости осадконакопления и датирования с использованием  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{14}\text{C}$ . Классическое применение  $^{210}\text{Pb}$  метода основывается на радиохимическом выделении соединений самого  $^{210}\text{Pb}$  или его дочернего продукта  $^{210}\text{Po}$  и последующем определении их бета- или альфа-активности, соответственно. Развитие высококачественных германиевых детекторов гамма-излучения дает возможность прямого измерения активности  $^{210}\text{Pb}$  по его мягкому гамма-излучению. Кроме бета-счета для определения активности  $^{210}\text{Pb}$  нами использовалась гамма-спектрометрическая система на основе GWL детектора. Таким образом, в том же первичном образце измерялась активность  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , а в случае оз. Друکشяй, на берегу которого находится Игналинская АЭС, и  $^{60}\text{Co}$ . Для измерения активности  $^{14}\text{C}$  в общей органической фракции осадков применялся бензоловый вариант бета-счета. Применение различных радиоизотопных методов позволяет использовать несколько изотопных маркеров и идентифицировать процессы осадконакопления различной продолжительности ( $^{210}\text{Pb}$  – около 100 лет,  $^{137}\text{Cs}$  – около 50 лет,  $^{14}\text{C}$  – все послеледниковое время).

### **Краткая характеристика территории и ее геологического строения**

В восточной части Литвы (на Балтийских возвышенностях) радиоизотопными методами исследовались процессы осадконакопления в озерах Друکشяй, Балтис, Лидякис, Глэбас и Варэнис (рис. 1).

Территория Балтийских возвышенностей является частью аккумуляционной зоны последнего четвертичного оледенения. Мощность четвертичных отложений здесь колеблется от нескольких метров в долинах некоторых современных рек до 250 м в углубленных палеодолинах [11]. Коренные осадочные породы разных геологических систем покрывают фундамент кристаллических пород, залегающий на глубине 250–300 м в юго-восточной и 700–750 м – в северо-восточной Литве. В геоструктурном отношении район исследований расположен на стыке Балтийской синеклизы и Мазурско-Белорусской антеклизы.

Озеро Друکشяй находится на северо-востоке Литовской Республики в Утянском округе – 2 км к югу от границы с Латвией. Часть озера (около 1000 га) находится на территории Республики Беларусь. Друکشяй – самое большое озеро Литвы: площадь водной поверхности составляет 49 км<sup>2</sup>; его длина – 14,3 км; ширина – 5,3 км; максимальная глубина – 33 м;



четвертичного периода совпадают с котловинами озер. В окрестностях оз. Друкшяй широко развиты и голоценовые отложения различного происхождения: озерные (мелкий песок), делювиальные (глинистый песок) и болотные (торф).

Большое разнообразие современных поверхностных отложений характерно для оз. Друкшяй. По классификации Гарункштиса [2] на дне озера выделяются около 10 типов отложений: моренный суглинок и супесь (выделены в двух зонах и занимают 1,4% поверхности дна), глина (покрывает только 0,22% поверхности дна озера), карбонатные осадки (0,4%), гравий (0,8%), крупнозернистый песок (1,6%), мелкозернистый песок (8,9%), среднезернистый песок (2,3%), илистый песок (18,2%), песчанистый ил (8,1%), глинистый ил (38,6%), илистая глина (18,4%).

В геологическом отношении менее изучены окрестности, а также и современные отложения маленьких озер. Маленькие озера Лидякис и Балтис расположены в Утянском районе в окрестностях поселка Вижунос. Озеро Лидякис – проточное, через него протекает речка Вижуона. Его площадь составляет 18 га, максимальная глубина – 22 м. Озеро Балтис, площадью 16 га и максимальной глубиной до 9 м, является замкнутым озером и находится на голоценовой лимниевой равнине, которая простирается до северо-западного берега оз. Лидякис. С западной стороны к оз. Балтис примыкает флювиогляциальная терраса долины последнего оледенения. По геоморфологическим признакам котловины обоих озер имеют термокарстовое происхождение.

Озера Глэбас и Варэнис расположены в Варэнском районе в окрестностях поселка Сяной Варэна. Озеро Варэнис – проточное, через него протекает речка Варэне. Площадь оз. Варэнис составляет 23 га, максимальная глубина – 8 м. Площадь оз. Глэбас занимает 135,9 га. Озеро Глэбас – замкнутое, не имеет выраженных притоков и стоков, круглой формы, глубина к центру увеличивается очень медленно и достигает 10 м в центральной части. Котловина озера расположена на флювиогляциальной террасе, которая понижается в сторону долины реки Мяркис. Котловина оз. Глэбас выдавлена глыбой мертвого льда. Котловина оз. Варэнис термокарстового происхождения, а отложения его окрестности флювиогляциальные. Геоморфология окрестностей оз. Варэнис усложнена гляцигенными рывтинами, термокарстовыми впадинами, палеодолинами разных генераций. Донные отложения оз. Варэнис преимущественно представлены илистыми глинами, но в нем также встречаются все типы озерных отложений от песка до илистого известняка. Донные отложения трех других озер мало изучены.

### ***Характер проб, методы подготовки и анализа проб***

Используя гравитационную трубку Немисто (Финляндия) из оз. Друкшяй отобрано пять коротких колонок донных отложений (до 70 см длины), которые разделены на слои мощностью от 1 до 6 см. Из централь-

ных частей остальных озер таким же способом отобрано по одной колонке. В тонкослойных пробах определены активности  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{210}\text{Pb}$ . На станции № 2 в оз. Балтис через каждый 1 м ручным буром с фиксацией крышки камеры со льда отобраны пробы осадков мощностью 25 см для датирования методом  $^{14}\text{C}$  (до 10 проб в вертикальном профиле). Характеристика проб и места их отбора указаны в табл. 1.

Таблица 1

## Характеристика проб и мест их отбора

Название озера	Номер станции отбора проб	Глубина озера в месте отбора проб, м	Тип донных отложений	Длина колонки донных отложений, см	Интервал разделения колонки на пробы, в скобках – толщина пробы, см	Измеренные изотопы
Друкшяй	1	18	Илистая глина	70	6 (6)	$^{210}\text{Pb}$ ; $^{137}\text{Cs}$
	2	14	Песчаный ил	70	3 (3)	$^{137}\text{Cs}$
	2а	12	"	80	3 (3)	$^{210}\text{Pb}$ ; $^{137}\text{Cs}$ ; $^{60}\text{Co}$
	4а	6	Глинистый ил	80	3 (3)	$^{210}\text{Pb}$ ; $^{137}\text{Cs}$ ; $^{60}\text{Co}$
Балтис	6а	5	Ил	70	3 (3)	$^{137}\text{Cs}$
	1	6,8	Сапрпель	70	1 (1)	$^{137}\text{Cs}$
	2	2,5	Сапрпель, в нижней части торф	1000	100 (25)	$^{14}\text{C}$
Лидякис	1	19,5	Илистая глина	70	1 (1)	$^{137}\text{Cs}$
Глэбас	1	8	Сапрпель	70	1 (1)	$^{137}\text{Cs}$
Варэнис	1	4	Илистая глина	70	1 (1)	$^{137}\text{Cs}$

В полевых условиях колонка донных отложений разделялась на пробы известного объема. В лаборатории пробы высушивались, определялась их влажность, плотность, вещественный состав. Активность  $^{210}\text{Pb}$  в пробах, отобранных со станций № 1, 2а и 4а оз. Друкшяй, после радиохимической подготовки измерялась в Институте ботаники Литовской Республики бета-спектрометром УМФ1500М [3]. Активность  $^{210}\text{Pb}$  в пробах колонок донных отложений, отобранных из маленьких озер, определялась гамма-спектрометрическим методом. К измерению активности гамма-излучающих радионуклидов пробы подготавливались стандартными методами [7]. Измерение активности образцов проводилось на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором GWL-170230-S производства фирмы «EG&G Ortec», энергетическое разрешение по линии 1333 кэв составляло 2,05 кэв. Детектор оборудован колодцем, ширина и глубина которого 16 мм и 40 мм, соответственно, что позволяет с высокой эффективностью счета измерять образцы объемом до 4 см<sup>3</sup>. Для калибровки спектрометра использовался образцовый раствор производства фирмы «Amersham» с набором гамма-излучающих нуклидов, схемы распада которых не претерпева-

ли каскадных переходов, что позволило избежать проблемы одновременной регистрации двух и более гамма-квантов, испущенных за один распад. Эффективность регистрации гамма-квантов с энергией 662 кэВ ( $^{137}\text{Cs}$ ) для образцов объемом в  $2 \text{ см}^3$  составляла 16,3% [7], в то время как эффективность на линии 46,5 кэВ ( $^{210}\text{Pb}$ ) достигала 60%. В случае оз. Друکشяй, на берегу которого находится Игналинская АЭС, в верхних пробах колонок, отобранных со станций № 1, 2а, кроме  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , также измерялась и активность  $^{60}\text{Co}$ . Для измерения активности  $^{14}\text{C}$  в общей органической фракции осадков в Лаборатории радиоизотопных исследований Института геологии и географии Литовской Республики применялся бензольный вариант бета-счета, используя низкофоновый жидкостно-сцинтилляционный спектрометр «QUANTULUS-1220».

### Методы обработки данных

Данные измерения активности  $^{210}\text{Pb}$  интерпретировались на основе модели постоянного потока (*constant-flux-model*) [9]. В интервале накопления избыточного  $^{210}\text{Pb}$  в донных отложениях его активность с глубиной экспоненциально уменьшается. Ниже этого интервала устанавливается активность  $^{210}\text{Pb}$  равновесная с  $^{226}\text{Ra}$  донных отложений. Тогда избыточная активность  $^{210}\text{Pb}$  определяется:

$$\text{Act}({}^{210}\text{Pb}_{xs}) = \text{Act}({}^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}) + \text{Act}({}^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}), \quad (1)$$

где:  $\text{Act}({}^{210}\text{Pb}_{xs})$  – избыточная активность  $^{210}\text{Pb}$ ;  $\text{Act}({}^{210}\text{Pb}_{\text{tot}})$  – измеренная активность  $^{210}\text{Pb}$ ;  $\text{Act}({}^{210}\text{Pb}_{\text{sup}})$  – активность  $^{210}\text{Pb}$  из  $^{226}\text{Ra}$  (активность выражена Бк/кг сухого материала).

Средняя скорость осадконакопления  $R_m$  вычисляется по формуле:

$$R_m = \frac{G_j \times \lambda}{\ln \text{Act}({}^{210}\text{Pb}_{xs(0)}) - \ln \text{Act}({}^{210}\text{Pb}_{xs(G_j)})}, \quad (2)$$

где:  $\text{Act}({}^{210}\text{Pb}_{xs(0)})$  – аппроксимированная по экспоненциальной функции активность  $^{210}\text{Pb}$  на поверхности донных отложений (глубина 0),

$\text{Act}({}^{210}\text{Pb}_{xs(G_j)})$  – аппроксимированная активность  $^{210}\text{Pb}$  в донных отложениях на глубине  $G_j$ ;  $\lambda$  – константа распада (для  $^{210}\text{Pb}$  она равна 0,031 (1/год));  $G_j$  – удельная глубина пробы в колонке (*compactation corrected depth*);  $G_j = \sum_{i=1}^{i=j} \rho_i \times d_i$ ; здесь  $\rho_i$  – объемная плотность (сухая масса, отнесенная к естественному объему пробы донных отложений) (*dry bulk density*);  $d_i$  – толщина пробы в колонке.

Время накопления слоя донных отложений  $T$  определяется соотношением:

$$T = \frac{G_j}{R_m}. \quad (3)$$

По отклонениям избыточной активности  $^{210}\text{Pb}$  от экспоненциальной функции вычисляется вероятная скорость осадконакопления в каждом интервале разделения колонки на пробы:

$$R_p = \frac{R_m \times \text{Act}(^{210}\text{Pb}_{xs(Gj)})}{\text{Act}(^{210}\text{Pb}_{xs(i)})} \quad (4)$$

При этом придерживаются положения, что при уменьшенной избыточной активности  $^{210}\text{Pb}$  происходит разубоживание атмосферного свинца детритовым материалом – высокая скорость осадконакопления. При увеличении избыточной активности  $^{210}\text{Pb}$  проявляется низкая скорость осадконакопления.

Результаты, полученные методом  $^{210}\text{Pb}$ , сопоставлялись с результатами, полученными методом  $^{137}\text{Cs}$  в тех же колонках. По распределению активности  $^{137}\text{Cs}$  в колонке устанавливались максимальные значения его активности, обусловленные глобальными выпадениями и выпадениями после аварии на Чернобыльской АЭС. Таким интервалам донных отложений присваивались даты образования в 1962 и 1986 гг., соответственно. Скорость осадконакопления определялась также используя модель постоянно-го потока седиментационного материала.

Отклонения вероятной скорости осадконакопления от средней, а также сопоставление результатов обоих методов датирования дают возможность сравнивать тенденции осадконакопления в разных местах озера или в разных озерах. Такое сравнение для оз. Дружский показано на рис. 2.

Методом  $^{14}\text{C}$  определялся возраст каждой пробы в разрезе. Учитывая состав пробы и эффект резервуара вычислялась скорость седиментации в каждом интервале между пробами, затем вычислялась средняя скорость седиментации за целый цикл осадконакопления. Вычисления проводились и графики строились с помощью компьютерной программы Microsoft Excel.

### Результаты и их обсуждение

Методом  $^{210}\text{Pb}$  полученная скорость осадконакопления для станций № 1, 2а, 4а оз. Дружский составляет 0,12–0,16; 0,08 и 0,11 г/см<sup>2</sup>/год, соответственно. Слой современных донных отложений мощностью в 70 см в зонах этих станций накапливался 85, 95 и 150 лет, соответственно. Более значительная разница во времени (по сравнению со скоростью осадконакопления) возникает из-за разной плотности донных отложений, которая в свою очередь зависит от состава и уплотнения седиментов. Сравнивая отклонения скорости осадконакопления по этим станциям не выявлено четких тенденций в изменении осадконакопления по всему озеру (см. рис. 2).

Так, в районе станции № 1 отмечено увеличение осадконакопления в 1920–1940 гг., а также после 1980 г. В районе станции № 2а вариации осадконакопления незначительные. Более заметные вариации осадконакопления фиксированы в районе станции № 4а, которая расположена ближе всех к зоне гидрологических изменений, возникших из-за строительст-

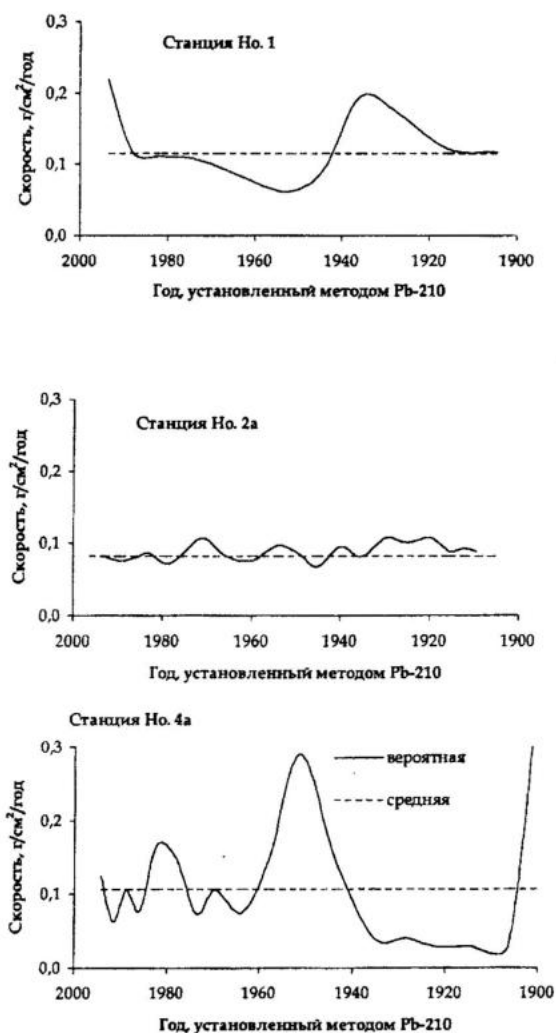


Рис. 2. Изменение вероятной скорости осадконакопления в оз. Дружшай.

ва гидротехнических сооружений в течение последнего столетия. Выявлены три периода увеличения осадконакопления – после 1900 г. (прорыв канала и начало стока по реке Прорва, изменения уровня воды в озере), после 1950 г. (направление вод речки Апиварде в озеро для нужд ГЭС, увеличение площади водосбора), после 1980 г. (строительство АЭС, действие каналов сброса технической воды и изменение уровня воды в озере).

В упомянутых станциях скорость осадконакопления, определенная методом <sup>137</sup>Cs, составила 0,13; 0,11 и 0,12 г/см<sup>2</sup>/год, соответственно (табл. 2). Эти значения чуть больше определенных методом <sup>210</sup>Pb, что

указывает на более значительную мобильность  $^{137}\text{Cs}$  в озерных отложениях по сравнению с  $^{210}\text{Pb}$ . Использование обоих методов одновременно дало возможность избежать ошибок в интерпретации данных (рис. 3). Наличие в пробах так называемого «коррозионного» радионуклида  $^{60}\text{Co}$  облегчает идентификацию пика 1986 года, так как  $^{60}\text{Co}$  в озеро начал поступать только после пуска Игналинской АЭС в конце 1983 г. В станциях № 2 и 6а скорость осадконакопления составляла 0,07 и 0,12 г/см<sup>2</sup>/год, соответственно. Самая высокая скорость осадконакопления наблюдается в глубоких местах озера, где отлагается мелкозернистый терригенный и органический материал (в оз. Друکشяй это станции № 1 и 6а).

Таблица 2

**Скорость осадконакопления  
в оз. Друکشяй, Балтис, Лидякис, Глэбас и Варэнис**

Название озера	Номер станции отбора проб	Глубина озера в месте отбора проб, м	Тип донных отложений	Интервал объемной плотности отложений, г/см <sup>3</sup>	Средняя скорость осадконакопления, установленная разными методами, г/см <sup>2</sup> /год		
					Метод $^{210}\text{Pb}$	Метод $^{137}\text{Cs}$	Метод $^{14}\text{C}$
Друکشяй	1	18	Илистая глина	0,06–0,22	0,12–0,16	0,13	0,007
	2	14	Песчаный ил	0,1–0,7		0,07	
	2а	12	"	0,06–0,16	0,08	0,11	
	4а	6	Глинистый ил	0,1–0,6	0,11	0,12	
	6а	5	Ил	0,1–0,18		0,12	
Балтис	1	6,75	Сапропель	0,02–0,08	0,05	0,07	0,007
	2	2,5	Сапропель, в нижней части торф	0,04–0,06			
Лидякис	1	19,5	Илистая глина	0,04–0,12		>0,5	
Глэбас	1	8	Сапропель	0,03–0,05		0,05	
Варэнис	1	4	Илистая глина	0,12–0,35		>0,5	

Для маленьких и замкнутых озер Балтис и Глэбас методом  $^{137}\text{Cs}$  получены скорости осадконакопления 0,07 и 0,05 г/см<sup>2</sup>/год, соответственно (рис. 4). Для оз. Балтис близкие значения параметра получены обоими –  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{210}\text{Pb}$  – методами (рис. 5). В колонках донных отложений, отобранных из проточных озер Лидякис и Варэнис, не было выявлено ярких пиков активности  $^{137}\text{Cs}$ , видимо, из-за активной терригенной седиментации и перемешивания отложений. Слой донных отложений мощностью до 70 см для исследований оказался недостаточным. Полагая, что максимальная активность  $^{137}\text{Cs}$  осталась глубже, можно оценивать, что скорость осадконакопления в этих озерах превышает 0,5 г/см<sup>2</sup>/год. Такие данные получены для оз. Варэнис, применяя седиментационные ловушки.

Самая маленькая скорость осадконакопления наблюдалась в оз. Глэбас, что обусловлено геоморфологией его окрестностей, способствующей

медленному привносу преимущественно органического материала. Параметры осадконакопления до и после 1986 года мало отличались – 0,05 и 0,04 г/см<sup>2</sup>/год, соответственно.

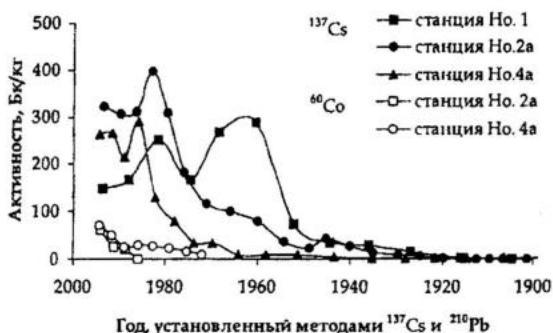


Рис. 3. Изменение активности <sup>137</sup>Cs и <sup>60</sup>Co в колонках донных отложений оз. Друкшай.



Рис. 4. Изменение активности <sup>137</sup>Cs в колонках донных отложений оз. Друкшай, Балтис и Глэбас.

При той же средней скорости осадконакопления, в зависимости от вещественного состава и постседиментационных изменений первичного материала, может образоваться толща отложений разной мощности (рис. 6). Так, в оз. Балтис при значении 0,07 г/см<sup>2</sup>/год, за год накапливается слой донных отложений естественного состояния мощностью в 2,2 см, а в оз. Друкшай (станция № 2) при таком же значении скорости осадконакопления – лишь 0,26 см отложений. Для более полной характеристики процессов седиментации пригодны оба параметра. Если первый параметр раскрывает физическую интенсивность осадконакопления, то второй является более образным в пространственном понимании.

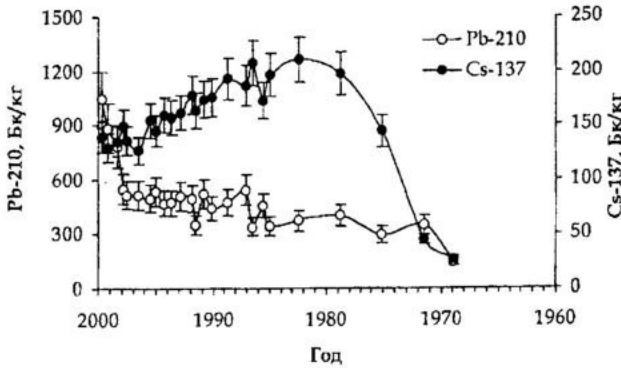


Рис. 5. Изменение активности  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{210}\text{Pb}$  в колонках донных отложений оз. Балтис.



Рис. 6. Линейная скорость накопления сухой массы и осадков естественного состояния в исследованных озерах.

Если формально применить модель постоянного потока с данными по  $^{14}\text{C}$ , то скорость осадконакопления в течение голоцена в оз. Балтис была  $0,007 \text{ г/см}^2/\text{год}$ , что в 10 раз меньше значения, полученного методом  $^{137}\text{Cs}$  (табл. 3). Коррекция данных по  $^{14}\text{C}$  с учетом свойств датированного материала не дала ощутимого изменения скорости седиментации. Для сапропеля радиоуглеродный возраст бывает до 2000 лет больше календарного, а для торфа – до 1000 лет меньше [4]. Радиоуглеродные даты можно объяснить многократными перерывами седиментации или даже периодами выноса осадочного материала вследствие климатических изменений. Датировки показывают, что 8000 лет назад территория оз. Балтис была заболочена, на ней откладывался торф. Позже уровень воды в озере

поднялся, и началось отложение сапропеля. Эти события приходятся на конец раннего голоцена и бореаля. В целом, для этого времени на исследуемой территории характерно повышение уровня воды в озерах.

Таблица 3

**Возраст органического материала по  $^{14}\text{C}$  (без поправок),  
отобранного из скв. 2 оз. Балтис**

Интервал опробования, м	Возраст по $^{14}\text{C}$ , лет	Погрешность измерения, лет	Тип донных отложений
0,0–0,2	1120	70	Сапропель
1,05–1,3	3280	90	"
2,05–2,3	3580	100	"
3,05–3,3	4080	80	"
4,05–4,3	5790	90	"
5,05–5,3	5480	130	"
6,05–6,3	7040	160	"
1,05–7,3	6670	120	"
1,05–8,3	7350	80	Горф
1,05–9,3	7270	60	"
1,05–10,3	9090	60	"

Применяя радиоизотопные методы, удается оценить параметры современного и голоценового осадконакопления с разной временной детальностью. При этом следует учитывать, что органическое вещество в геологической истории подвергается преобразованиям и может быть вынесено и использовано в ходе биогеохимических процессов.

**Выводы**

1. На примере нескольких озер Литвы показаны возможности оценки параметров современного и голоценового осадконакопления радиоизотопными методами. Положительные результаты получены используя несколько методов –  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{14}\text{C}$  и даже  $^{60}\text{Co}$ . Из числа маленьких озер замкнутые более пригодны для таких исследований, проточные – менее.

2. В исследованных озерах средняя скорость современного осадконакопления меняется от 0,05 до 0,16 г/см<sup>2</sup>/год. Отклонения от средней скорости в течение последнего столетия имеют связь с главными гидрологическими событиями и гидрографическими изменениями в водосборных бассейнах больших озер.

3. Встречающиеся расхождения результатов, полученных разными методами, связываются с заметным в некоторых колонках диффузионным переносом радиоизотопов вниз (реже – вверх) с ремобилизацией их в воду, а иногда и с представительностью отбора и подготовки проб.

4. Интерполяция параметров современного осадконакопления для более длительных этапов голоцена возможна с применением радиоуглеродных датировок и палеоклиматических данных. Пониженные параметры голоценового осадконакопления по сравнению с современным указывают на значительные изменения озерной седиментации в голоцене.

Авторы выражают свою признательность габил. др. Р. Душаускене-Дуж (Институт ботаники Литовской Республики) за проведение части анализов  $^{210}\text{Pb}$ . Работу поддержал Литовский государственный фонд по науке и студиям.

### Литература

1. Арсланов Х.А. Радиоуглерод: геохимия и геохронология. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1987.
2. Гарункитис А.А. Седиментационные процессы в озерах Литвы. – Вильнюс: Мокслас, 1975.
3. Душаускене-Дуж Р. Распределение свинца-210 в экосистеме Балтийского моря. // Гидробиологический журнал, 1981, т. 17, вып. 2, с. 85–95.
4. Общие закономерности возникновения и развития озер. Методы изучения истории озер. / Отв. ред. Д.В.Севастьянов (Серия: История озер СССР). – Л.: Наука, Ленинградское отделение, 1986.
5. Таутвидас М., Ласинкас М. Физико-географическая характеристика водосбора оз. Друкшай. (Серия: Теплоэнергетика и окружающая среда). – Вильнюс: Мокслас, 1986, т. 5, с. 7–14.
6. *Geochronology of lake sediments.* Krishnaswami S., Lal D., Martin J.M., Meybeck M. *Earth Planet Sci. Lett.*, 1971, 11, 407–414.
7. *Efficiency calibration of HPGe detectors for measuring environmental samples.* Gudelis A., Remeikis V., Plukis A., Lukauskas D. *Environmental and Chemical Physics*, 2000, 22, 3–4, 117–125.
8. *Goldberg E.D.* Radioactive dating. International Atomic Energy Agency. Vienna STI/PUB/68, 1963, 121–131.
9. *High-resolution  $^{210}\text{Pb}$  dating of Lake Constance sediments: stable lead in Lake Constance.* Bollhofer A., Mangini A., Lenhard A., Wessels M., Giovanoli F., Schwarz B. *Environmental Geology*, 1997, 24, 267–274.
10. *Koide M., Bruland K.W., Goldberg E.D.* Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37, 1171–1187.
11. *Lietuvos geologija* (sudare A.Grigelis ir V.Kadunas). – Vilnius: Mokslas, 1991.
12. *Marcinkevicius V., Laskovas J.* Ignalinos atomines elektrines rajono tektonines salygos. *Geologijos akiraciai* (Vilnius), 1992, Nr. 1–2, 8–23 p.
13. *Robbins J.A., Edgington D.N.* Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, 39, 285–304.
14. *Robbins J.A.* Geochemical and geophysical applications of radioactive lead isotopes. In: *Biogeochemistry of Lead* (ed. J.O.Nriagu), 1982, 285–393.

*В.Л.Бочаров, Ю.М.Зинюков*

**ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД  
В ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ  
ТЕРРИТОРИЙ С ИНТЕНСИВНОЙ  
ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКОЙ**

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

В условиях интенсивной техногенной нагрузки на подземные воды существенным является выбор методов оценки степени и характера их метаморфизации. При этом, определяющее значение приобретают современные методы исследования химического состава водных объектов. Одним из таких методов является изотопно-геохимическая оценка подземных вод, имеющая особое значение в связи с дифференциацией источников загрязнения подземных вод и выявлением степени техногенного влияния промышленных и сельскохозяйственных предприятий на качество подземной гидросферы. В статье приведены результаты исследований изотопного состава подземных вод на территории, испытывающей техногенное влияние как со стороны промышленного предприятия, так и со стороны объектов сельского хозяйства.

В ряду современных методов исследования химического состава водных объектов изотопный анализ занимает особое место. Изучение стабильных изотопов кислорода, серы, углерода, азота, водорода нашли в настоящее время широкое применение в гидрогеохимических исследованиях природных и техногенных вод [2–9]. Урбанизация обширных территорий, развитие промышленного и сельскохозяйственного производства активизируют поступление техногенных продуктов в подземные воды, что приводит к изменению не только концентраций компонентов их состава, но и к изменениям в соотношении изотопов.

Большинство продуктов техногенной природы сходно по своим физико-химическим характеристикам с веществами природного происхождения, что существенно затрудняет дифференциацию этих веществ и выявление источника загрязнения при помощи традиционных химических анализов.

Введение в практику гидрогеохимических исследований изотопного масс-спектроскопического анализа позволяет во многих случаях эффективно и с высокой степенью информативности решать задачи, связанные с геоэкологическим мониторингом. Особенно актуальна в этом плане проблема распознавания интенсивности и направленности миграции техногенных ингредиентов.

Исследуемая территория находится в нижней части долины реки Черная Калитва – правого притока реки Дон. Река Черная Калитва является основным водотоком юго-западной части Воронежской области, в пределах ее бассейна расположено несколько населенных пунктов областного подчинения – г. Россошь, п.г.т. Подгоренский, п.г.т. Ольховатка. На всем протяжении реки окружающая ее геологическая среда испытывает техногенную нагрузку как со стороны промышленных предприятий ука-

занных районных центров, так и со стороны многочисленных объектов сельского хозяйства, в первую очередь – со стороны животноводческих ферм и комплексов сельских населенных пунктов (Евстратовка, Малый Лиман, Терновка, Лощина, Старая Калитва, Морозовка и др.).

Из промышленных предприятий наибольшее техногенное влияние на геологическую среду и особенно на подземные воды оказывает химический комбинат по производству минеральных азотных и комплексных удобрений – ОАО «Минудобрения» (г. Россошь), который является одним из крупнейших в Центрально-Черноземном регионе и Российской Федерации.

Геоэкологические условия исследуемой территории на сегодняшний день можно охарактеризовать как существенно нарушенные, и в первую очередь за счет процессов загрязнения подземных вод соединениями азота, сульфатами, хлором, натрием. Из азотных соединений основные загрязнители – нитраты и азот аммонийный. Источниками нитратов, аммония, сульфатов являются животноводческие фермы, формирующие аномалии загрязнения по всей долине Черной Калитвы, с превышением их концентраций до 10–20 ПДК. Накопление хлора, сульфатов и натрия сопряжено с процессами испарения грунтовых вод (испарительное концентрирование) в пойме реки, а также с техногенным влиянием мелиоративных систем, имеющих место в пределах рассматриваемой территории. Наибольшее загрязнение подземных вод указанными компонентами выявлено для территории ОАО «Минудобрения», с превышением концентраций нитратов до 500, аммония до 1500, сульфатов до 12 ПДК [1].

Промышленная площадка предприятия расположена на второй надпойменной террасе р. Черная Калитва. Верхняя часть геологического разреза представлена четвертичными аллювиальными отложениями мощностью 15–30 м (преимущественно пески) и залегающей непосредственно под ними толщей верхнемеловых пород, представленных трещиноватыми мелями. Основными водоносными горизонтами, испытывающими техногенную нагрузку, соответственно являются: верхнечетвертичный водоносный горизонт, залегающий первым от поверхности, и гидравлически с ним взаимосвязанный верхнемеловой коньяк-туронский водоносный горизонт. Глубина залегания подземных вод изменяется от 1,5 до 12,0 м. Воды обоих горизонтов безнапорные, по своему химическому составу довольно пестрые, что зависит от размещения производственных сооружений предприятия. Величина минерализации вод изменяется от 0,5 до 20 г/дм<sup>3</sup>. В целом преобладают гидрогеохимические типы, основными типобразующими ионами в которых являются сульфаты, хлор, нитраты, натрий, аммоний, генезис их оценивается как техногенный. Подземные воды периферийной части промышленной зоны отличаются возрастанием роли гидрокарбонат-иона в типобразующей гидрогеохимической ассоциации.

Таким образом, наблюдается картина, когда в накоплении вышеперечисленных соединений в подземных водах участвуют как природные, так и техногенные факторы. Причем последние дифференцируются на промышленные и сельскохозяйственные. В связи с этим важнейшей научной задачей является выявление генезиса нитратов, азота аммонийного, суль-

фатов и других веществ, аномальное накопление которых в подземных водах ведет к их интенсивному загрязнению. Одним из методов, позволяющих идентифицировать генезис элементов химического состава подземных вод, а также дифференцировать источники их поступления по степени влияния, является изотопный анализ.

Нами изучен изотопный состав серы в сульфатах, углерода в гидрокарбонатах и азота в нитратной и аммонийной форме – в подземных водах четвертичного и верхнемелового водоносных горизонтов в районе промплощадки ОАО «Минудобрения» и прилегающих к нему территорий (сс. Морозовка, Евстратовка, Пинчук, Малый Лиман) [2, 3]. Опробованию подвергались воды различных гидрогеохимических типов с широкой вариацией величин минерализации и содержаний  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  ионов и других компонентов.

Определения выполнены из сухих навесок весом 1–1,5 г в лаборатории геохимии стабильных изотопов Института геохимии и физики минералов (г. Киев) на масс-спектрометрах МИ-1309 (сера) и МИ 1201 (углерод). Изотопный состав серы дан в промилле относительно международного стандарта CD с точностью  $\sim 0,3\%$ . Изотопный состав углерода приведен по отношению к международному стандарту PDB с точностью  $0,4\%$ . Определения изотопного состава азота выполнены в лаборатории Института геохимии и аналитической химии им. Вернадского (ГЕОХИ) г. Москвы. Анализы выполнены по модифицированной методике Бремнера и Кини [10]. Аликвоты растворов 10 мл обрабатывались NaOH в вакууме, при этом выделялся азот растворенного аммония. Затем к следующей аликовоте 10 мл того же раствора добавлялся сплав Дебарда (Al, Cu, Zn) и далее при обработке полученного раствора NaOH в газообразный азот ( $\text{N}_2$ ) переходит суммарный азот иона аммония и нитрат-иона. Изотопные отношения измерялись на масс-спектрометре МИ 1201В. Ошибка метода составляет  $\sim 1\%$ .

**Изотопный состав серы.** Сера присутствует в подземных и поверхностных водах, главным образом, в виде сульфат-иона. Широкие вариации в изотопном составе серы контролируются тремя типами процессов [9]:

- 1) бактериальной редукцией сульфата до «легкого»;
- 2) химическими обменными реакциями между сульфатами, имеющими определенные отношения  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ;
- 3) накопление и миграция техногенной серы в геологической среде.

Редукция сульфата до сульфида в зависимости от условий окружающей среды может протекать по двум моделям:

- 1) в застойной воде в бескислородной обстановке сульфатредуцирующие бактерии способны развиваться до тех пор, пока окружающая обстановка из-за повышения концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  перестанет быть благоприятной для редуцирования, при этом  $\text{H}_2\text{S}$  сильно обогащается изотопами легкой серой  $^{32}\text{S}$ , а сульфат-ион практически не меняет первоначальный изотопный состав;

2) при непрерывном удалении  $H_2S$  из воды, в остаточном сульфате значения  $\delta^{34}S$  возрастают по мере снижения его концентрации. Кроме этого, к числу природных факторов, влияющих на вариацию  $\delta^{34}S$ , относятся литологический состав горных пород, гидрогеологические особенности района. Это прежде всего вклад сульфатов подземного и поверхностного стоков, сульфатов атмосферных вод, растворение сульфатов осадочных толщ.

В настоящее время общее количество серы, поступающей с поверхностным стоком в подземные воды, заметно возросло за счет возрастания техногенной нагрузки на природную среду. Важнейшей составляющей баланса серного загрязнения атмосферы и гидросферы служат отходы продуктов химической промышленности. Так, по оценкам ряда исследователей, более 85% добываемой серы используется при получении серной кислоты. Из этого количества около 60% потребляется в производстве суперфосфата и сульфата аммония. Возникает необходимость в поиске способов контроля за изменениями содержаний сульфатов и выявления источников поступления серы. Одним из методов решения данной проблемы может являться оценка распределений стабильных изотопов серы в растворенных сульфатах [8].

На рис. 1 показано распределение  $\delta^{34}S$  в основных источниках серы природного и техногенного происхождения. Здесь же представлены данные по изотопным вариациям серы в подземных водах мелового и четвертичного водоносных горизонтов района ОАО «Минудобрения» – непосредственно промплощадки и близлежащих населенных пунктов. Для сравнения использованы данные по соотношению легкого и тяжелого изотопов серы среднего течения р. Дон [6], воды которой используются в технологическом процессе предприятия.



Рис. 1. Изотопные вариации серы в природных и техногенно-измененных средах.

Значения, определенные для растворенных сульфатов подземных вод промышленных районов, образуют область, отличающуюся от области изотопных характеристик осадочных сульфатов. Данные по изотопному составу серы подземных вод четвертичного и мелового водоносных горизонтов свидетельствуют, во-первых, о близости их изотопных характеристик, во-вторых, о накоплении изотопов более легкой серы в сульфатах подземных вод промплощадки комбината. Последнее обстоятельство однозначно указывает на сходство изотопного состава серы сульфатов подземных вод промплощадки и серы техногенных вод промышленных районов (см. рис. 1). Вместе с тем, не исключено влияние воды из р. Дон, используемой в технологическом цикле, на изотопный состав подземных вод промплощадки. По данным В.А.Гриненко, Л.Н.Гриненко [4] вода среднего течения р. Дон имеет вариацию изотопного состава серы сульфатов в пределах +3,5– +6,7‰ (среднее значение +5,8‰). Напротив, воды четвертичного и мелового водоносных горизонтов за пределами промплощадки (табл. 1, 2) содержат сульфаты с более тяжелым изотопом серы, характерным для осадочных серосодержащих пород. Важно при этом отметить, что не фиксируется прямая зависимость между содержанием сульфат-иона и изотопным составом серы, что является убедительным свидетельством отсутствия геохимической связи техногенных вод промплощадки с водами территорий близлежащих населенных пунктов. Различия же касаются только изотопного состава серы, но не концентраций сульфат-иона, которая варьирует в широких пределах для четвертичных и меловых подземных вод как непосредственно на территории промплощадки, так и за ее пределами. Можно полагать в связи с этим, что существуют два различных источника серы сульфатов – техногенный (для подземных вод района промплощадки) и литолого-геохимический (для подземных вод смежных территорий). Неперекрывающиеся области вариаций изотопного состава серы сульфатов указывают на наличие автономного гидродинамического режима, препятствующему перемещению техногенной серы в форме сульфат-иона техногенными потоками за пределы промышленной зоны.

Таблица 1

**Гидрогеохимическая характеристика вод четвертичного горизонта**

№ п/п	№ точки наблюдения	Место отбора проб	Содержание макрокомпонентов, мг/л			Минерализация, г/л
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
1	скв. 8	ОАО «Минудобрения»	250	1220	16269	22,98
2	511	Колодец х. Лиман	130	366	430	1,26
3	5011	" х. Пинчук	700	586	349	3,03
4	4035	" с. Евстратовка	300	329	590	1,55
5	4046	" с. Морозовка	320	–	–	2,60

Таблица 2

## Гидрогеохимическая характеристика вод мелового горизонта

№ п/п	№ точки наблюдения	Место отбора проб	Содержание макрокомпонентов; мг/л			Минерализация, г/л
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
1	скв. 25а	Наблюдательная скважина	750	73	27	1,24
2	4029	Колодец с. Евстратовка	136	330	328	1,09
3	21	Водозабор с. Евстратовка	146	378	5	0,76
4	718	Колодец с. Морозовка	500	—	—	1,32
5	скв. 1	Водозабор ОАО «Минудобрения»	44	—	—	0,34

**Изотопный состав углерода.** В отличие от поверхностных вод континентов и океанических вод, подземные воды различных гидрогеохимических типов имеют более однородный изотопный состав углерода гидрокарбонат-иона. Изменение изотопного состава углерода в природных условиях может быть вызвано различными процессами. Так, утяжеление изотопного состава возможно за счет образования CO<sub>2</sub>, поэтому воды зон активного водообмена, как правило, по углероду изотопно тяжелее. Более глубокие водоносные горизонты, имеющие диоксид углерода смешанного происхождения (биохимическое разложение органических соединений, взаимодействие осадочных пород с органикой), содержат изотопно более легкий углерод.

В результате техногенного воздействия в атмосферу и гидросферу поступает, как правило, углерод с низкими значениями  $\delta^{13}\text{C}$ . Поэтому разбавление атмосферного диоксида углерода промышленным и последующее его растворение в природных водах приводит к снижению  $\delta^{13}\text{C}$  на 2,8‰.

На рис. 2 приведены данные по вариации изотопного состава углерода в различных объектах. Очевидно, что по изотопным соотношениям углерода гидрокарбонат-ионов подземные воды мелового и четвертичного водоносных горизонтов района промплощадки и смежных территорий практически одинаковы. Вариации изотопного состава углерода подземных вод района (табл. 3, 4) укладываются в диапазоне колебаний  $\delta^{13}\text{C}$  гидрокарбонатов природных подземных вод европейской части России [6].

Источником изотопно устойчивого углерода гидрокарбонатов в подземных водах района служили, с одной стороны, карбонатсодержащие осадочные породы, с другой, в меньшей степени, атмосферный диоксид углерода. Влияние техногенного диоксида на изотопное разделение углерода гидрокарбонатов в целом несущественно.

**Изотопный состав азота.** Пробы для анализа были отобраны на территории промплощадки и на участках: х. Пинчук, с. Евстратовка, х. Малый Лиман и с. Морозовка. В целях дифференциации источников, загрязняющих подземные воды района, были отобраны пробы удобрений хими-

ческого комбината, отходы животноводческого комплекса (МТФ) и птицефабрики.

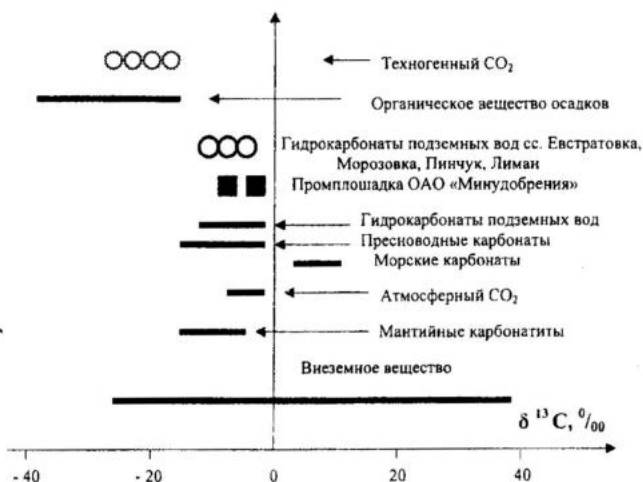


Рис. 2. Изотопные вариации углерода в природных и техногенно-измененных средах.

Таблица 3

**Изотопный состав серы сульфатов и углерода гидрокарбонатов в подземных водах четвертичного горизонта**

№ п/п	№ точки наблюдения	Место отбора проб	Изотопный состав	
			$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{13}\text{C}$
1	скв. 8	Скважина на промплощадке	+ 6,9	- 5,2
2	511	Колодец в х.Лиман	+ 10,6	- 4,0
3	5011	" х. Пинчук	+ 15,4	- 4,8
4	4035	" с. Евстратовка	+ 11,0	- 4,4
5	4046	" с. Морозовка	+ 10,9	- 4,2

Таблица 4

**Изотопный состав серы сульфатов и углерода гидрокарбонатов в подземных водах мелового горизонта**

№ п/п	№ точки наблюдения	Место отбора проб	Изотопный состав	
			$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{13}\text{C}$
1	скв. 25а	Скважина на промплощадке	+ 5,6	- 4,5
2	4029	Колодец с. Евстратовка	+ 13,1	- 4,8
3	21	Скважина с. Евстратовка	+ 12,6	Не опр.
4	718	Колодец с. Морозовка	+ 14,0	"
5	скв. 1	Водозабор ОАО «Минудобрения»	+ 15,6	- 5,1
6	скв. 3	"	+ 15,1	- 5,4

Прочерки в таблицах соответствуют тем пробам, где  $\text{NH}_4\text{-N}$  не обнаружен и здесь  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4+\text{NO}_3)$  и  $\text{C}(\text{NH}_4+\text{NO}_3)\text{-N}$  отображают содержание и изотопный состав нитратов. Концентрации рассчитаны по количеству выделившегося азота, при этом принято, что азот ( $\text{N}_2$ ), выделившийся при обработке пробы № 23а  $\text{NaOBr}$ , соответствует концентрации аммиачного азота в пробе – 61 мг/л. Результаты анализов приведены в табл. 5.

Таблица 5

## Результаты изотопного анализа азота растворенных соединений

№ точки наблюдения	Характеристика	$\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)$	$\text{C}(\text{NH}_4^+)\text{-N}$	$\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^+\text{NH}_4^+)$	$\text{C}(\text{NO}_3^+\text{NH}_4^+)\text{-N}$
Скв. 8	Скважина, глубина 18,5 м	+8,4	285	+6,5	640
21	" 82 м	–	–	+9,9	15
23а	" 30 м	+8,5	61	–	–
25а	" 11 м	–	–	+5,6	17
4046	Колодец, глубина 8,5 м	–	–	+3,8	44
5011	" 2,8 м	–	–	+10,6	11
4035	" 5,9 м	–	–	+3,4	21
511	" 4,5 м	–	–	+6,3	15
718	" 13,8 м	–	–	+3,6	35
ПТФ	Отходы птицефабрики	+10,7	460	+9,8	Н.о.
МТФ	Отходы коровника	+10,5	65	Н.о.	Н.о.
Комбинат	Гранулы аммиачной селитры	+0,7	Н.о.	+0,1	Н.о.
"	Гранулы нитроаммофоски	+0,7	Н.о.	-1,2	Н.о.

*Примечания:* концентрации (С) рассчитаны из содержания  $\text{NH}_4\text{-N}=61$  мг/л в пробе № 23а; ошибка определения  $\delta^{15}\text{N}\sim 1\%$ .

Как видно из таблицы, величины  $\delta^{15}\text{N}$  как нитратной, так и аммонийной форм азота химических удобрений близки к 0‰, что соответствует литературным данным. Аммиак отходов ферм отличается обогащением изотопа  $^{15}\text{N}$  и, хотя здесь не определялась концентрация суммарного азота, можно считать, что изотопный состав нитрата близок к +10‰ или его концентрация здесь мала. Интерпретация результатов позволяет сделать вывод, что подземные воды т. 21 (Евстратовка), т. 5011 (Пинчук) и т. 511 (Малый Лиман) близки по изотопному составу отходам животноводческих ферм. В самостоятельную группу объединяются пробы т. 718, 4046 (Морозовка), т. 4035 (Евстратовка), что дает возможность предполагать о смешении двух источников загрязнения – 0‰ и 10‰. Интерпретация результатов, полученных для проб в скв. 8, 23а, 25а, расположенных в пределах площадки комбината, вызывает определенные трудности, так как нельзя по всей видимости исключать влияние изотопного состава поверхностных вод, широко используемых в технологическом цикле предприятия. Изотопный состав поверхностных вод по литературным данным изменяется в пределах +4– +8‰. Указанные трудности могут вызываться и интенсивно протекающими процессами нитрификации, нитратредукции, денитрификации и процессами разбавления.

В целом, наблюдаются значительные отличия в содержаниях неорганического и органического азота. Органический азот (отходы МТФ и ПТФ) более обогащен изотопом  $^{15}\text{N}$  в сравнении с минеральным азотом химических удобрений комбината. Это характерно как для аммонийного азота, так и для суммарного азота нитратов и аммония. Такое различие позволяет дифференцировать источники загрязнения по площади, оконтуривать зоны влияния техногенных объектов различного характера.

**Выводы.** Таким образом, изотопные соотношения серы, азота и углерода в сульфатах, азотных соединениях и гидрокарбонатах подземных вод района могут служить надежными трассерами техногенных ингредиентов. Особенно информативна в этом отношении сера сульфатов, изотопное фракционирование которой находится в прямой зависимости от интенсивности техногенного воздействия на подземные воды, что нашло свое подтверждение для исследуемой территории и подтвердило высокую степень трансформации химического состава подземных вод района ОАО «Минудобрения».

При выработке изотопных критериев загрязненности подземных вод аналитические данные должны быть увязаны с изотопным составом предполагаемого доминирующего поставщика загрязняющих компонентов.

Для химического производства весьма перспективно использование изотопных критериев выявления азотсодержащих техногенных продуктов. Эта проблема чрезвычайно актуальна, так как поступление нитратов в подземные воды приобретает все большие масштабы не только за счет промышленных предприятий, но и за счет сельскохозяйственной деятельности (животноводческие комплексы, птицефермы, сельхозугодья), в связи с чем возникает необходимость дифференцирования зон техногенного влияния объектов различного характера.

### Литература

1. Бочаров В.Л., Зинюков Ю.М., Смоляницкий Л.А. Мониторинг природно-технических экосистем. – Воронеж: Истоки, 2000.
2. Бочаров В.Л., Зинюков Ю.М. Изотопно-геохимическая характеристика подземных вод района ОАО «Минудобрения» г. Россошь. // Вест. Воронеж. ун-та. Сер. геологическая, 1997, № 4, с. 158–163.
3. Бочаров В.Л., Зинюков Ю.М. Новые данные по распределению стабильных изотопов в природных и техногенно метаморфизованных водах. // Вест. Воронеж. ун-та. Сер. геологическая, 2000, № 10, с. 188–193.
4. Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. – М.: Наука, 1974.
5. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. / Под ред. Э.К.Буренкова. Кн. 2: Главные р-элементы. – М.: Недра, 1994.
6. Никаноров А.М., Федоров Ю.А. Стабильные изотопы в гидрогеохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1988.
7. Посохов Е.В. Общая гидрогеохимия. – Л.: Недра, 1975.
8. Тихомиров А.В. Изотопные метки в изучении окружающей среды. // Природа, 1990, № 5.
9. Хефс И. Геохимия стабильных изотопов. – М.: Мир, 1983.
10. Bremner J.M., Keeney D.R. Determination and isotope-ratio analysis of different form of nitrogen in soils. // Soil science Society American Proceedings, 1966, vol. 30.

*В. П. Самодуров<sup>1</sup>, А. И. Ратько<sup>2</sup>, П. Ф. Хач-Али<sup>3</sup>,  
Дж. Бейкер<sup>4</sup>, А. В. Пушкарев<sup>5</sup>, Г. Д. Коваленко<sup>6</sup>*

## **МЕТОД ТРИТИЕВОЙ МЕТКИ В ГЕОХИМИИ И МИНЕРАЛОГИИ**

<sup>1</sup> ИГН НАНБ, Минск, Белоруссия

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии НАНБ, Минск, Белоруссия

<sup>3</sup> *Departamento de Mineralogía y Petrología Universidad de Granada,  
c/ Fuentenueva s/n, Granada, España*

<sup>4</sup> *SEJOR eelig, Amsterdam, The Netherlands*

<sup>5</sup> Государственный научный центр радиохимии окружающей среды,  
Киев, Украина

<sup>6</sup> Украинский научно-исследовательский институт проблем экологии,  
Харьков, Украина

Метод тритиевой метки в геохимии и минералогии может быть использован для исследования механизмов взаимодействий тритиевых вод с породами и минералами. В работе рассматриваются основные теоретические положения о составе тритиевых вод и влиянии кристаллохимии минералов для их использования в разработке метода тритиевой метки. Количественные содержания молекулярных, катионных и анионных форм трития в разбавленных растворах и загрязненных тритием подземных водах определены в зависимости от рН-параметра и температуры. Прикладные аспекты работы связаны с исследованием поведения тритиевых вод в хранилищах радиоактивных отходов.

## **Введение**

Протий, дейтерий и тритий являются водородоподобными изотопами. Из них только тритий – радиоактивным изотопом с периодом полураспада 12,57 лет. Поведение трития в водах существенно отличается от поведения других радионуклидов [1]. Остальные изотопы, как правило, представлены в водных растворах в ионной форме и поэтому взаимодействуют с породами по механизмам ионного обмена. Являясь аналогом водорода, тритий обнаруживается в разбавленных водных растворах в молекулярной (НТ<sub>0</sub>), катионной (Т<sup>+</sup>) и анионной (ОТ<sup>-</sup>) формах. Кроме этого, тритий может входить в состав газовой фазы вод, а также содержаться в органической примеси в составе аниона ТСО<sub>3</sub><sup>-</sup> и др. Это многообразие форм трития является причиной его большой подвижности в подземных водах и проявления различных механизмов взаимодействия трития с породами и минералами.

Широко известно использование тритиевой метки в ботанике, зоологии, фармакологии, медицине и других отраслях науки, однако в геохимии этот метод не используется пока в полной мере. Метод тритиевой метки в геохимии и минералогии может быть использован для исследования механизмов взаимодействий тритиевых вод с породами и минералами. Основные положения метода базируются на исследовании механизмов изотопного обмена и изотопного разделения в геохимической системе:

тритиевая вода – порода и в минералогической системе: тритиевая вода – минерал. В работе рассматриваются основные теоретические положения изотопного обмена для различных минеральных классов и результаты аналитических исследований отдельных пород и минералов. Эти данные имеют важное практическое значение, так как в некоторых хранилищах радиоактивных отходов отмечается загрязнение подземных вод в результате утечки трития и эффективность геологических барьеров таких хранилищ связана с оценкой поведения трития в системе: вода–порода. Другое важное применение данных по разделению водородоподобных изотопов связано с проблемой очистки тритиевых вод. Тритиевые подземные воды, как правило, содержат малые примеси трития, являющиеся, тем не менее, весьма опасными для здоровья. Проблема очистки тритиевых вод остается пока нерешенной, так как связана с большими затратами энергии и сложными технологическими процессами. Эффективные методы выделения трития из разбавленных растворов могли бы способствовать решению этой проблемы. Целью данной работы является рассмотрение основных теоретических положений о составе тритиевых вод и влиянии кристаллохимии минералов для их использования в разработке метода тритиевой метки в геохимии и минералогии. Аналитические исследования сосредоточены в основном на исследовании сорбции трития глинистыми минералами. Прикладные аспекты работы связаны с исследованием поведения тритиевых вод в глинистых породах хранилищ радиоактивных отходов.

### *Состав тритиевых вод*

Молекулярные формы воды и ее активность меняются в последовательности от чистой протиевой воды до концентрированной тритиевой воды:  $H_2O$ ,  $H_2O > НТО$ ,  $H_2O + НТО$ ,  $НТО > H_2O$ ,  $НТО$ ,  $НТО < T_2O$ ,  $T_2O > НТО$ ,  $T_2O$ . Основными компонентами этой последовательности являются  $H_2O$ ,  $НТО$  и  $T_2O$ , при этом все три компонента не могут одновременно находиться в растворе, так как в растворах действуют процессы изотопного обмена и разбавления. В результате существует строгая зависимость молекулярных форм тритиевой воды от ее активности. Три члена ( $H_2O$ ,  $НТО$  и  $T_2O$ ) в этой последовательности имеют точную активность. Протиевая вода  $H_2O$  не является активной. С другой стороны, активность  $НТО$  и  $T_2O$  можно вычислить. Для  $НТО$  она составляет  $5,367 \cdot 10^{16}$  Бк/л, а для  $T_2O$  –  $9,757 \cdot 10^{16}$  Бк/л. Определение активности тритиевых подземных Харьковского хранилища радиоактивных отходов [1] показало активность 1,5 МБк/л. Такая вода почти полностью состоит из  $H_2O$  и содержит только микропримеси  $НТО$ .

Все протиевые и тритиевые формы воды могут быть вычислены на основе уравнений ядерной физики с учетом температуры и рН-параметра. Данные о количестве протиевых и тритиевых молекул (ионов) в 1 мл тритиевой воды активностью 1,5 Бк/мл, при рН=7,0 и  $t=25^\circ C$  приведены ниже.

Количество, мл	Концентрация, %
H <sub>2</sub> O 3,351 · 10 <sup>22</sup>	99,99
НТО 8,415 · 10 <sup>12</sup>	2,51 · 10 <sup>-9</sup>
H <sup>+</sup> 6,023 · 10 <sup>16</sup>	1,79 · 10 <sup>-4</sup>
ОН <sup>-</sup> 7,649 · 10 <sup>16</sup>	2,28 · 10 <sup>-4</sup>
T <sup>+</sup> 7,650 · 10 <sup>6</sup>	2,26 · 10 <sup>-14</sup>
OT <sup>-</sup> 9,608 · 10 <sup>6</sup>	2,87 · 10 <sup>-14</sup>

Можно видеть, что тритиевые формы представлены малыми примесями, но среди тритиевых форм существенно преобладает молекулярная форма НТО, а количество тритиевых катионов и анионов еще на 5–6 порядков меньше. Тритий, таким образом, в составе воды находится в основном в молекулярной форме.

### **Свойства минералов по их способности к водородному обмену**

Согласно классификации минералов по Дана (Dana's mineral classification) в природе известно более 4000 минералов [5]. В этой классификации можно выделить пять минеральных групп по их способности к обмену с водородоподобными изотопами:

1. Минералы, не содержащие водород в их структурах. Эти минералы могут связывать водородсодержащие вещества только в результате поверхностной сорбции (адсорбции).

2. Водородсодержащие минералы. Они содержат в их структуре водород, но ОН-группы в них отсутствуют. Такие минералы допускают абсорбцию трития только по механизму катионного (T<sup>+</sup>) обмена.

3. Гидроксилсодержащие (ОН) минералы. В них возможен катионный и анионный (OT<sup>-</sup>) изотопный обмен.

4. Кристаллогидраты (H<sub>2</sub>O). В них преобладают молекулярные процессы.

5. Минералы, содержащие как H<sub>2</sub>O, так и ОН-группы. Все виды изотопного обмена могут быть в минералах этой группы.

Данные по подсчету числа минералов в пределах каждой из этих групп по классам системы Дана приведены в табл. 1.

Распределение числа минералов по группам в рамках систематики Дана весьма неравномерно. Природные элементы (119 минералов) и сульфиды (193 минерала) полностью относятся к первой группе, в которой водородный обмен запрещен. Некоторые Н-запрещенные минералы отмечаются и в других минеральных классах. Н-содержащие минералы преобладают в органических веществах. Гидроксилсодержащие минералы преобладают в иносилкатах и достаточно часто отмечаются в других классах. Большинство тектосиликатов (110 минералов) содержат молекулы воды, кроме этого кристаллогидраты отмечаются в других минеральных классах. Смешанные минералы (ОН+H<sub>2</sub>O) преобладают в карбонатах, сульфатах, филлосиликатах и других классах.

Деление минералов по пяти группам в зависимости от координации водорода в их структурах является основой для использования тритиевой метки в минералогии. Адсорбционные и абсорбционные эффекты по исследованию связывания трития поверхностью минералов или сорбции трития

в молекулярных и ионных процессах определяются особенностями кристаллохимического строения минералов. С практической точки зрения наиболее интересен класс филлосиликатов, включающий в себя глинистые минералы, так как глинистые геологические барьеры широко распространены при хранении радиоактивных отходов.

Таблица 1

**Количество минералов в пяти группах по их способности к водородному обмену**

Старая классификация минералов по системе Дана	Новая классификация минералов по системе Дана	Минералы, не содержащие водород	Водородсодержащие минералы	Гидроксил (ОН)-содержащие минералы	Кристаллогидраты (H <sub>2</sub> O)	Смешанные (ОН и H <sub>2</sub> O) минералы
I. Природные элементы и сплавы	Класс 1	119	0	0	0	0
II. Сульфиды	Классы 2 и 3	193	0	0	1	0
III. Оксиды, гидроксиды	Классы 4, 5, 6, 7, 8	94	0	62	9	16
IV. Галиды	Классы 9, 10, 11, 12	82	3	32	31	12
V. Карбонаты, нитраты, бораты	Классы 13-27	123	8	57	81	95
VI. Сульфаты, хроматы, молибдаты	Классы 28-36	88	12	40	126	109
VII. Фосфаты, арсенаты, ванадаты	Классы 37-49	186	9	185	204	268
IX. Органические минералы	Класс 50	1	27	0	12	3
X. Силикаты						
Незосиликаты	Классы 51-54	74	0	57	9	14
Циклосиликаты	Классы 55-58	25	0	40	2	12
Соросиликаты	Классы 59-64	68	1	38	28	23
Иносиликаты	Классы 65-70	64	1	135	10	14
Филлосиликаты	Классы 71-74	20	0	93	25	62
Тектосиликаты	Классы 75-77	55	2	6	110	4
Неклассифицированные силикаты	Класс 78	13	1	40	21	19

Разные глинистые минералы в классе филлосиликатов имеют разное кристаллохимическое строение и относятся к разным группам по отношению к изотопному обмену. Каолинит (1:1) является минералом, содержащим гидроксил, а большинство других минералов – смешанными (ОН+H<sub>2</sub>O). Каолинитовая структура позволяет, таким образом, только процессы ионного обмена (T<sup>+</sup>, OT<sup>-</sup>), в то время как другие минералы – ионные и молекулярные. В структуре каолинита 2(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) отмечаются две различные позиции гидроксила: два гидроксила расположены во внутрислоевых позициях и шесть гидроксильных – на внешней поверхности каолинитового слоя. Можно предположить, что гидроксильные внешних позиций являются более открытыми для катионного (T<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>) и анионного (OT<sup>-</sup>-OH<sup>-</sup>) изотопного обмена, а внутренние позиции допускают только

катионный обмен. Учитывая данные по другим радионуклидам можно отметить, что эффективность катионных и анионных процессов сорбции существенно отличаются. Глины, как правило, являются хорошими сорбентами для катионов и чаще всего они неэффективны для сорбции анионных радиоизотопов [1, 2]. Расчет показывает, что каолинит содержит  $7,00 \cdot 10^{21}$  внешних  $6(\text{OH})$  гидроксидов на 1 г и  $2,334 \cdot 10^{21}$  внутренних позиций. В то же время в 1 мл тритиевой воды активностью  $1,5 \cdot 10^3$  Бк/г содержится  $7,565 \cdot 10^6$  катионов. Каолинит, таким образом, имеет большой запас позиций, способных участвовать в протий-третиевом обмене. Другие глинистые минералы показывают тот же порядок  $n \cdot 10^{21}$  водородных позиций, способных к обмену, однако кроме ионного обмена в них возможен и молекулярный.

### Материалы и методы

Для исследования сорбции трития на глинистых минералах были использованы каолинит, палыгорскит (Украина), диоктаэдрические смектиты (бентонит, аскангель) и сепиолит (Испания). В экспериментах использовалась тритиевая вода Харьковского хранилища радиоактивных отходов состава: активность по тритию – 1,5 МБк/л,  $\text{pH}=7,15$ ,  $E_h=+295\text{mV}$ ,  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$  – 10,1 мэkv./л,  $\text{Na}^+$  – 0,41 мэkv./л,  $\text{K}^+$  – 0,027 мэkv./л,  $\text{HCO}_3^-$  – 6,84 мэkv./л,  $\text{SO}_4^{2-}$  – 1,75 мэkv./л. Эта вода состоит из смеси  $\text{H}_2\text{O} \gg \text{HTO}$ .

Были исследованы влияние изменения параметров воды (кислотность – щелочность) и различные модификации глин на эффекты сорбции трития глинистыми минералами. Изучены как исходные глины, так и катион-замещенные:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$  – глины. Активированные глины, подвергнутые кислой (20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), щелочной (10%  $\text{NaOH}$ ) и температурной (100°C, 300°C, 570°C, 950°C) обработке, также участвовали в эксперименте. Кроме этого, исследовались глины, насыщенные некоторыми органическими соединениями.

Основная экспериментальная процедура основана на замачивании глинистой пробы (50 г) тритиевой водой (100 г) на период 3–6 месяцев для установления равновесия. Общий эффект сорбции трития оценивался по коэффициенту разделения  $K_d$ :

$$K_d = (A_i / A_e - 1) \cdot V / P, \quad (1)$$

где:  $A_i$  – исходная активность воды,  $A_e$  – равновесная активность воды,  $V$  – объем воды, мл,  $P$  – масса глины, мг. При отсутствии эффекта абсорбции трития равновесная активность воды равна исходной и коэффициент разделения  $K_d=0$ , так как весь тритий остается в водной фазе. Эффект селективной абсорбции имеет место при  $K_d > 1$ , когда тритий концентрируется в твердой фазе.

Активность тритиевой воды измерялась с помощью бета-спектрометра WALLAC RACKBETA-1219. Параметры исходных и модифицированных глин контролировались различными методами. Рентгенофазовый анализ

проводился на дифрактометре ДРОН – 3М (Cu-излучение, 30 кВ, 20 мА, графитовый монохроматор). Термографический анализ выполнялся на Девриатографе фирмы МОМ. Тритиевая вода извлекалась из проб двумя способами: гидравлическим прессом высокого давления и термохимическим выпариванием при разных температурах.

### Полученные результаты

Влияние минерального состава глин исследовалось на каолините, бентоните, аскангеле, сепиолите и палыгорските. В экспериментах использовались исходные (20°C) и высушенные при 105°C глины. Исходные глины содержат некоторое количество воды, и эта вода изменяет химический баланс в ходе эксперимента, поэтому она должна быть удалена или учтена при определении коэффициента разделения.

	$K_d(25^\circ\text{C})$	$K_d(105^\circ\text{C})$
Каолинит	0,08	0,004
Монтмориллонит		
бентонит	0,24	0,047
аскангель	0,20	0,057
Сепиолит	0,26	0,069
Палыгорскит	0,25	0,128

Во всех экспериментах коэффициент разделения трития очень мал, но эффект влияния особенностей кристаллического строения глинистых минералов отчетливо виден. Наименьший коэффициент разделения отмечается в каолините, в котором возможен только ионный механизм изотопного обмена. В смектитах реализуются молекулярные процессы абсорбции в связи с наличием в их структурах активных межслоевых промежутков, способных принять несколько молекулярных слоев воды. Сепиолит и палыгорскит являются дисперсными волокнистыми алюмосиликатами с ленточно-цепочечной кристаллической структурой. Для них характерно наличие микроканалов, способных сорбировать воду и органические молекулы. Эти природные цеолиты показали наибольший коэффициент разделения по тритию.

Влияние pH-параметра воды исследовалось с помощью кислотного (HCl) и щелочного (NH<sub>4</sub>OH) раствора тритиевой воды. Концентрация кислоты выбиралась на уровне 12–14% от H<sup>+</sup>-обменной емкости глин. Параметры pH составляли 2,30 для каолинита, 1,87 для палыгорскита и 1,45 для бентонита. Щелочные условия не могли быть подобраны из-за выпадения из раствора солей. Поэтому концентрация раствора NH<sub>4</sub>OH составляла 0,001 N для всех глин. Период обработки глин растворами составлял 3 месяца. Эффект сорбции трития в кислых и щелочных условиях приведен ниже.

Коэффициент разделения трития не зависит в существенной мере от кислых и щелочных условий. Эффектов селективной сорбции ( $K_d > 1$ ) не отмечается. Отсутствие существенной разницы для вариации кислотно-

щелочной обстановки, то есть влияния катионно-анионного состава воды, находится в соответствии с теоретическими представлениями о преобладании молекулярных механизмов изотопного обмена трития в воде.

	$K_d$
Каолинит	
кислый	0,09
щелочной	0,07
Палыгорскит	
кислый	0,25
щелочной	0,40
Бентонит	
кислый	0,23
щелочной	0,25

	$K_d$
Са-каолинит	0,13
Na-каолинит	0,07
NH <sub>4</sub> -каолинит	0,10
Са-палыгорскит	0,36
Na-палыгорскит	0,31
NH <sub>4</sub> -палыгорскит	0,29
Са-аскангель	0,21
Cs-аскангель	0,17
Na-аскангель	0,31

каолинита при 600°C. Данные по сорбции трития в активированных глинах приведены ниже.

Перед экспериментом аскангель был высушен при 105°C и коэффициент разделения показал тот же порядок, что и в исходном высушенном аскангеле ( $K_d=0,057$ ). Наибольший коэффициент разделения отмечается в NaOH-метакаолине. Увеличение эффекта сорбции трития в метакаолине после кислотной активации не отмечается.

Аскангель	$K_d$
2 часа H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,078
2 часа H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> -осаждение	0,058
7 часов H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,045
7 часов H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> -осаждение	0,044

Известно, что сорбционную емкость глинистых минералов для радионуклидов в катионной и анионной форме можно существенно увеличить, заменяя природные неорганические катионы в межслоевых промежутках глины на органические молекулы. Поэтому эффекты связывания трития были исследованы для органо-глин (аскангель, каолинит). Гидразин, DDP, DMSO, DMF и ODA были использованы для модификации глины. Органо-глины после обработки были отмыты и высушены при 105°C. Сметит хорошо взаимодействует с органическими молекулами, что контролируется по изменению базальных рефлексов дифрактограмм. Каолинит разбухает только при некоторых обработках органическими веществами, а при последующей температурной обработке 105°C каолинитовый слой всегда воз-

вращается к исходному состоянию  $7,14 \text{ \AA}^{\circ}$ . Поэтому смектит и каолинит образуют разные типы органо-глин. Параметры сорбции трития на органо-смектитах приведены ниже.

Аскангель	$K_d$
DDP	0,857
DMF	0,231
DMSO	0,481
ODA	0,217
Гидразин	0,669

Каолинит	$K_d$
DMF	0,067
DMSO	0,047
Гидразин	0,414

Некоторые органо-смектиты показали существенное увеличение эффекта сорбции трития, так как органические молекулы существенно меняют структуру и размер межслоевого промежутка. Изотопный обмен в этом случае идет как по ионному, так и по молекулярному механизму. Известно, что обмен трития идет с большой скоростью в N-H, Cl-H, O-H связях органических веществ и более медленно в C-H связях [1]. Изотопный обмен в органической и минеральной частях органо-глин в полной мере еще не исследован в связи со сложностью такой системы. Результаты исследования абсорбции трития на органо-каолинитах представлены ниже.

Наибольший эффект сорбции трития отмечается в гидразин-каолините.

### Обсуждение результатов

Полученные данные демонстрируют специфическое поведение трития в геохимических и минералогических системах. Особенности этого поведения связаны с одной стороны с многообразием форм трития в воде, а с другой – со структурными различиями в разных минеральных классах. Молекулярные формы трития ( $T_2O$ , НТО) преобладают в воде над ионными формами, и большинство минералов участвуют в молекулярных процессах. Однако существует большое число минералов, допускающих только ионные процессы изотопного обмена или полностью исключающих взаимодействие их кристаллических структур с тритием. Сравнение активности обмена радионуклидов в катионных и анионных формах показывает, что анионный обмен, как правило, незначителен по сравнению с катионным обменом [3, 4]. Большинство минералов, допускающих тритиевый обмен по ионному механизму, имеют большой запас структурных позиций, превышающий на 10 порядков (и более) количество ионов трития в воде умеренной активности. Поэтому минералы имеют большую емкость для изотопного обмена по ионному механизму.

Результаты показывают очень малые коэффициенты разделения трития во всех экспериментах, что свидетельствует о высокой подвижности трития в системе: вода–порода. Избирательной сорбции трития ( $K_d > 1$ ) в твердой фазе не обнаружено. Тем не менее, коэффициенты разделения трития для разных минералов существенно различаются. Наименьшие коэффициенты разделения трития отмечаются в каолините, а наибольшие – в смектите, палыгорските, сепиолите. Этот результат находится в соответствии с представлениями о существенной роли молекулярных реакций в процессах сорбции трития. Обнаруженные в ходе экспериментов эффекты повышенной сорбции трития на некоторых органо-глинах и кристалло-гидратах (гипс и др.) показывают перспективность практического исполь-

зования подобных материалов для сорбции и связывания трития в решении проблемы хранения и очистки радиоактивных отходов.

### **Выводы**

Многообразие тритиевых форм в воде и наличие различных каналов изотопного обмена в системе: вода–порода является причиной большой подвижности трития. Подвижность трития в подземных водах является крайне негативным эффектом в экологии, но положительным эффектом для использования тритиевой метки в геохимии и минералогии. Эффекты адсорбции при изучении реакционной способности поверхности минералов, механизмы роста кристаллогидратов и процессов связывания в них воды, реакций обмена и абсорбции в различных структурных позициях минералов, исследования физических параметров пород и многие другие задачи могут решаться с использованием метода тритиевой метки.

Работа выполнена в рамках проекта ИНТАС 01–2166.

### **Литература**

1. Бродский А.И. Химия изотопов. – Изд. АН СССР: 1957, 595 с.
2. Ленский Л.Б. Тритий в водных системах. – М: Наука, 1981, 347 с.
3. Коваленко Г.Д., Рудя К.Г. Радиоэкология Украины. – Киев: Киевский Университет, 2001, 168 с.
4. Ратько А.И., Самодуров В.П., Кольненьков В.П. Сорбция трития модифицированными природными алюмосиликатами. // Радиохимия. 2001, т. 43, № 5, с. 456–459.
5. Bors J. Sorption and desorption of radioiodine on organo-clays. // Radiochim., 1992. Acta 58/59, 235–238.
6. Bors J., Gorny A., Dultz St. Some factors affecting the interactions of organophilic clay minerals with radioiodine. // Radiochim., 1994. Acta 66/67, 309–313.
7. *Dana's New Mineralogy* by Richard V.Gaines, H.Catherine Skinner, Eugene E.Foord, Brian Mason, and Abraham Rosenzweig, with sections by Vandall T. King. Illustrations by Eric Dowty, (ISBN: 0471-19310-0) Copyright © 1997, John Wiley & Sons, Inc.

## ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ РАБОТАХ

УДК 543.06:550.8.023

А.А. Волох<sup>1</sup>, Р.Л. Баринский<sup>1</sup>, Д.З. Журавлев<sup>1</sup>,  
Г.Г. Лебедева<sup>1</sup>, Ю.М. Серов<sup>2</sup>

### АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АТМОГЕОХИМИЧЕСКИХ РАБОТ

<sup>1</sup>ИМГРЭ, Москва

<sup>2</sup>РУДН, Москва

Современное развитие аналитического оборудования позволяет исследовать состав атмосферного воздуха различными методами на содержание химических элементов и летучих органических соединений. По каждому методу существует обширная литература, где показаны основные принципы измерений, достоинства и недостатки каждого из методов. Показано применение аналитических методов в ИМГРЭ для определения вещественного состава атмосферного воздуха при эколого-геохимических работах и почвенного воздуха при поиске и разведке перекрытых месторождений полезных ископаемых.

### *Введение*

Аналитическая база ИМГРЭ представлена современным оборудованием зарубежного и отечественного производства, позволяющая определять макро- и микроэлементы с высокой точностью. Перечень оборудования ИМГРЭ: масс-спектрометр Elap 6100 DRC фирмы Perkin Elmer (МС ИСП), атомно-эмиссионный оптический спектрометр ОПТИМА 3300 (АЭОС ИСП), атомно-абсорбционный спектрометр СИМАА-6000 (ААС), атомно-абсорбционный спектрометр Квант-2А. Кроме того используются рентгенофлуоресцентные спектрометры СРМ-25 и АРФ-6 (РФА) и др. В зависимости от решаемых задач используется различная комбинация методов, позволяющая определять от одного элемента до семидесяти в аэрозолях атмосферного воздуха. Ниже рассмотрим отдельные методики, используемые в ИМГРЭ.

### *Рентгенофлуоресцентное определение группы элементов на ацетат-целлюлозных фильтрах*

При решении экологических задач часто возникает необходимость в определении содержания твердых примесей, существующих в атмосферном воздухе. Для этого обычно собирают такие примеси на специальном фильтре АФА-ХА. Суточный отбор проб атмосферного воздуха проводится на стационарных пунктах наблюдения (ПН) в течение месяца. Пробы воз-

духа отбираются согласно правилам контроля качества воздуха населенных пунктов [4] с определением суточных концентраций химических элементов. Концентрирование аэрозолей на фильтры проводится с помощью модифицированного электроасpirатора типа М-822 со скоростью аспирации 20 л/мин. Контроль за скоростью аспирации осуществлялся встроенными стеклянными ротаметрами и электронным расходомером с ошибкой измерения 5%.

Для анализа собранных таким образом аэрозолей атмосферного воздуха (ААВ) применяются различные методы, большинство из которых достаточно трудоемки и, кроме того, связаны с уничтожением самой пробы (фильтра). Поэтому использование прямого рентгеноспектрального метода анализа таких фильтров на группу элементов актуально при решении проблем экологии. Анализу подвергались ацетатцеллюлозные фильтры марки АФА-ХА на следующие элементы: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, Pb, Th, U в интервале содержаний от нескольких десятых микрограмма до нескольких десятков микрограмм.

Методика основана на способе стандарта-фона [1, 2] и заключается в возбуждении рентгеновской флуоресценции элементов первичным излучением рентгеновской трубки с молибденовым, серебряным или родиевым анодами и измерении интенсивности флуоресцентных Ка-линий Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, La-линий Ba, U и Th, К-линий As, L-линий Pb, а также интенсивности некогерентно рассеянного на пробе излучения Ка-линий Mo, Ag, Rh.

Измерение интенсивности рентгеновского излучения проводилось на спектрометрах СРМ-25, АРФ-6 и вакуумном спектрометре РСД-3. Напряжение на рентгеновской трубке обычно составляло 40–50 кВ, сила тока трубки 30–40 мА. Для улучшения контрастности спектров в СРМ-25 и АРФ-6 первичное излучение рентгеновской трубки фильтруют алюминиевой пластинкой толщиной соответственно 0,2 и 0,5 мм.

Для градуировки приборов необходимо приготовить набор фильтров с известным количеством стандартного образца на каждом. Для этого порошок образца насыпается равномерно на заданную площадь фильтра через мелкое сито с размером отверстий не более 0,07 мм. Навеска должна составлять 10–20 мг с точностью 0,01 мг. Полученный таким способом фильтр зажимается между двух колец и ставится в спектрометр. Необходимо приготовить такое количество фильтров, чтобы для каждого элемента охватить интервал поверхностной плотности примерно от 1 до 10 мкг/см<sup>2</sup>. Для этого применяются как государственные стандартные образцы состава (ГСО): СДПС-1,2,3; СКР-1,2,3; СЧТ-1,2,3; ССК-1,2,3; СГ-1А; СГД-1А; СНС-2; GM, так и любые другие стандартные образцы состава почв и горных пород с разным содержанием анализируемых элементов, а также разные навески одного и того же ГСО.

В табл. 1 даны относительные среднеквадратические отклонения случайной составляющей погрешности ( $\sigma$ ), полученные в работе, и относительные систематические, составляющие погрешности результатов анализа ( $d$ ). Вес осадка на фильтрах разбит на интервалы, которые указаны во второй графе таблицы (Р) в микрограммах. Эти данные получены путем

анализа контрольных фильтров, приготовленных таким же образом, как и градуировочные фильтры, но из других ГСО. Поскольку в ОСТ 41-08-205-81 и более поздних изданиях нет критериев допустимых отклонений результатов анализа для фильтров, мы приняли величину допустимого относительного отклонения в 30%.

Таблица 1

**Метрологические характеристики методики**

Элемент	P, мкг	$\sigma$	d
Ti	1-10	2,6	4,4
	10-100	3,4	23
V	0-1	-	11,4
	1-10	27	12,5
Cr	0-1	10	14,3
	1-10	-	3,8
Mn	0-1	-	11,4
	1-10	9	2,3
	10-100	-	15
Fe	100-1000	15	1,6
Ni	0-1	14	16
	1-10	11,3	0,7
Cu	0-1	12,4	7,0
	1-10	4,8	0,7
Zn	0-1	10	0,6
	1-10	8	0,6
As	0-1	19	6,4
	1-10	13	5,2
	10-100	-	1,9
Rb	0-1	23	3,7
	1-10	7	4,4
	10-100	16	2,3
Sr	0-1	20	14
	1-10	12	13,3
	10-100	-	11,7
Zr	1-10	21	2,7
	10-100	14	4,8
Ba	1-10	9	2,0
Th	0-1	24	7,1
	1-10	6,8	4,2
Pb	0-1	8,8	2,9
	1-10	12,5	3,8
	10-100	7,7	3,0
U	0-1	24	12,1
	1-10	24	6,3

Кроме того, 24 фильтра, полученные путем аспирирования через них атмосферного воздуха, были проанализированы также нейтронно-активационным методом. Относительная среднеквадратическая межметодическая погрешность составила при этом 9,4% для оксида железа и 12% для цинка при поверхностной плотности 0,5-20 и 0,05-5 мкг/см<sup>2</sup> соответственно. Предел обнаружения для разных элементов лежит в интервале 0,05-0,5 мкг/см<sup>2</sup>.

Ниже приведены среднесуточные ПДК для некоторых элементов в атмосферном воздухе (мкг/м<sup>3</sup>): V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 2; MnO<sub>2</sub> - 1; Fe - 40; Co - 1; Ni - 1; CuO - 2; Zn - 50; As - 3, Ba - 4; Pb - 0,3 [4]. Из этих данных видно, что достигнутые в предлагаемой методике пределы обнаружения вредных примесей в одном кубометре атмосферного воздуха при прокачке его через фильтр.

Данная методика утверждена в НСАМ в ранге методических указаний (№ 75) под названием «Рентгенофлуоресцентное определение группы элементов на ацетат-целлюлозных фильтрах». Методика обеспечивает прямой (без предварительной подготовки) анализ фильтра без его разрушения с необходимой чувствительностью.

### **Масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой**

Отбор проб ААВ осуществлялся по стандартной методике, рассмотренной выше. Всего отобрано около 15 разовых проб ААВ в сентябре 2002 г. при задымлении атмосферного воздуха, вызванным пожаром торфяников. Отбор проб осуществлялся сотрудниками Института физики атмосферы РАН (ИФА) в г. Москве на Пыжевском пер. и на Звенигородской научной станции ИФА. Объемная скорость через фильтры АФА-ХА составляла 20 л/мин, пробы отбирались в течение 4 часов.

Фильтры АФА-ХА разлагались в микроволновой печи Multiwave фирмы Anton Paar в тефлоновых автоклавах при температуре 250°C в смеси азотной и соляной кислот и перекиси водорода. Полученный прозрачный раствор разбавлялся до 40 мл 0,5 м  $\text{HNO}_3$  и анализировался на содержание главных и редких элементов на масс-спектрометре Elan 6100 DRC фирмы Perkin Elmer в стандартном режиме. Точность и правильность анализа контролировалась по внешнему стандарту BCR-2 и составила 5–20 отн. % для разных элементов. Полученные результаты представлены в табл. 2, так как массив результатов значителен, поэтому приведена только их часть.

Анализ результатов показал, что набор элементов очень большой и включает в себя и макро- и микроэлементы. Интервал определенных содержаний практически для всех элементов достаточно значителен. Это объясняется изменением синоптической ситуации в течение отбора проб. Однако для полноты результатов пока не хватает ряда элементов (As, Sb, Se, Au и др). Кроме того установлено, что фильтры АФА-ХА имеют достаточно высокие фоновые содержания, поэтому их использование при небольшой объемной скорости фильтрации (около 5–10 л/мин) в течение небольшого времени недопустимо.

В атмосферный воздух поступают также органические вещества техногенного и природного происхождения. Каждый тип источника поступления характеризуется определенным составом органических веществ в воздухе. Количество последних вблизи предприятий может составлять несколько сотен, причем отдельные из них многократно превышают ПДК.

Для концентрирования органических примесей анализируемый воздух прокачивается через стеклянную трубку с внутренним диаметром 5 мм, в которую помещено 400 мг сорбента «Теннакс» или его аналога «Карбохрома С» и др. Для очистки сорбентов от загрязнений его предварительно прогревают в потоке гелия при температуре 300°C в течение 10 минут и затем трубка герметично закрывается. При сорбции органических примесей чтобы избежать «проскока» скорость прокачки воздуха не должна превышать 100 мл/мин. Количество воздуха, пропущенного через трубку, должно быть не менее 5–10 литров, что обеспечивает корректное количественное определение содержания органических примесей. После отбора пробы стеклянная трубка с сорбентами помещается в термодесорбер и подключается к крану-дозатору хроматографа. После выдерживания в течение 5 минут сорбентов в термодесорбере при температуре 300°C проба с помощью крана-дозатора вводится на анализ в хроматограф.

**Концентрация химических элементов в составе ААВ  
в сентябре 2002 г., нг/м<sup>3</sup>**

Элемент	Дата									
	5	10	12	15	16	19	8	10	16	17
	Москва, Пыжевский пер.						Звенигородская научная станция			
Li	0,973	0,351	0,150	0,692	0,606	0,091	0,418	0,612	0,385	0,320
Be	0,053	0,017	0,004	0,011	0,013	0,007	0,053	0,012	0,002	0,007
B	21	8	1	13	7	3	10	20	7	8
Na	868	397	153	435	276	154	1161	1835	1814	1432
Mg	465	235	66	159	132	86	139	337	108	102
Al	1230	504	225	336	363	182	745	1399	891	925
K	1168	465	96	588	377	66	704	988	576	625
Ca	1966	845	338	606	451	184	307	363	214	220
Sc	2,42	1,00	0,56	0,81	0,55	0,25	1,28	1,37	2,32	1,95
Ti	79	33	14	37	22	14	42	69	52	60
V	25	10	7	13	6	5	16	25	32	28
Cr	19	7	3	50	7	5	23	28	41	32
Mn	65	18	8	45	15	9	16	22	17	20
Fe	1872	658	311	937	493	265	621	883	652	805
Co	0,8	0,3	0,1	0,5	0,1	0,1	0,3	0,5	0,3	0,3
Ni	20,9	7,4	1,9	23,2	4,0	1,8	25,9	42,4	41,1	33,3
Cu	55,4	91,3	34,0	73,4	49,9	22,0	14,5	64,2	24,7	61,2
Zn	656	364	41	224	134	126	75	119	72	113
Ga	0,6	0,2	0,1	0,2	0,5	0,9	0,2	0,2	0,1	0,2
Rb	5,1	1,5	0,3	2,4	1,2	0,2	1,5	2,6	1,1	1,5
Sr	11,4	4,2	1,6	3,1	2,5	1,0	3,4	3,5	1,9	2,6
Y	0,5	0,2	0,1	0,2	0,1	0,04	0,2	0,2	0,1	0,2
Zr	2,7	1,2	0,7	1,9	0,8	0,7	1,1	1,9	1,0	2,7
Nb	0,30	0,11	0,04	0,10	0,07	0,03	0,11	0,20	0,12	0,13
Mo	2,81	0,51	0,27	3,58	0,39	0,22	0,72	0,68	0,60	1,40
Ag	0,29	0,55	0,11	0,29	1,44	8,40	0,11	0,14	0,36	0,33
Cd	2,27	0,39	0,16	3,15	0,51	0,08	2,51	1,83	0,41	1,43
In	0,04	0,02	0,02	0,07	0,03	0,03	0,07	0,50	0,09	0,08
Cs	0,35	0,07	0,02	0,21	0,07	0,01	0,07	0,12	0,04	0,10
Ba	39	14	9	15	10	5	8	13	12	12
La	2,11	0,40	0,37	0,32	0,30	0,62	0,38	0,47	0,28	0,62
Ce	2,38	0,76	0,60	0,64	0,54	1,18	0,65	0,90	0,53	0,93
Pr	0,28	0,08	0,06	0,09	0,05	0,11	0,07	0,10	0,05	0,10
Nd	0,85	0,28	0,18	0,25	0,15	0,30	0,21	0,36	0,18	0,30
Sm	0,14	0,05	0,02	0,03	0,03	0,01	0,03	0,08	0,03	0,05
Eu	0,034	0,011	0,005	0,009	0,007	0,002	0,008	0,009	0,010	0,012
Gd	0,179	0,052	0,032	0,052	0,032	0,021	0,035	0,056	0,023	0,036
Tb	0,022	0,007	0,003	0,007	0,004	0,003	0,006	0,010	0,005	0,005
Dy	0,098	0,037	0,013	0,041	0,031	0,009	0,039	0,040	0,018	0,033
Ho	0,021	0,008	0,003	0,009	0,004	0,001	0,008	0,004	0,004	0,006
Er	0,058	0,020	0,007	0,018	0,009	0,011	0,018	0,017	0,011	0,054
Tm	0,006	0,003	0,001	0,003	0,001	0,001	0,003	0,003	0,002	0,002
Yb	0,036	0,020	0,006	0,018	0,008	0,004	0,012	0,027	0,018	0,018
Lu	0,007	0,004	0,001	0,003	0,002	0,001	0,003	0,004	0,002	0,003
Hf	0,064	0,031	0,024	0,042	0,021	0,017	0,031	0,035	0,017	0,051
Ta	0,018	0,008	0,004	0,006	0,011	0,003	0,008	0,012	0,007	0,011
W	2,65	0,34	0,06	1,64	0,04	0,07	1,34	1,61	1,92	2,12
Re	0,012	0,003	0,001	0,004	0,015	0,004	0,001	0,002	0,000	0,005

Анализ органических примесей проводили на хроматографах «Цвет-500» или «Экохром» с системой обработки данных Экохром (3-я версия). Разделение анализируемых компонентов проводили на кварцевых капиллярных колонках длиной 30 м и диаметром 0,5 мм с неподвижными жидкими фазами SE-39 и Karbovax-1500. Температурный режим анализа – 5 минут изотермический при 30°C, затем линейный нагрев со скоростью 5 о/мин. до 200°C и затем изотермический при 200°C – 5 минут. Регистрация анализируемых компонентов осуществлялась пламенно-ионизационным детектором. Количественное определение компонентов велось с учетом абсолютных калибровочных коэффициентов по каждому определяемому веществу.

Для проверки результатов идентификации анализ каждой пятой пробы дублировался на хромато-массанализаторе HEWLETT PACKARD 5971 с автоматической системой обработки данных HP 59970 MS ChemStation. На таких же капиллярных колонках в том же температурном режиме скорость сканирования – 1 спектр/сек, диапазон регистрируемых масс 33–300. В ряде случаев для уточнения идентификации анализ проводили в режиме детектирования селективных ионов.

Данная методика позволяет с высокой степенью достоверности исследовать большое количество проб за приемлемое время без ущерба качеству проводимых анализов.

Разработанная методика концентрирования ЛОС и окислов углерода, серы, азота на комбинированный сорбент позволяет определять достаточно широкий перечень веществ в атмосферном воздухе. Результаты определений по некоторым объектам представлены в табл. 3.

Далее рассмотрим использование различных аналитических методов для анализа проб почвенного воздуха, отбираемого при поиске и разведке перекрытых рудных месторождений.

Металлы в почвеном воздухе могут присутствовать в составе частиц различного размера и условно разделяются на атомарную составляющую, представленную отдельными атомами, ионами и молекулами вещества; кластеры – группы атомов или молекул; аэрозольные частицы размером более 0,05 мкм [3]. Учитывая существование множества терминов, проще и, наверное, удобней использовать термин «геогаз».

В качестве сорбента используют различные концентрирующие вещества, в основном применяется активированный уголь, сорбент на основе пенополиуретана, тиомочевина, полиэтилен, цеолиты. Каждый из перечисленных сорбентов по своему эффективен для решения конкретных задач. Однако проведенные в предыдущие годы полевые и аналитические работы показали, что необходим более универсальный сорбент. Для этого был проведен поиск, который показал, что высокую эффективность можно добиться при использовании углеродсодержащего сорбента «Вискумак».

Материал «Вискумак» представляет собой углеродное сорбционно-активное волокнистое изделие, устойчивое к агрессивным средам и высоким температурам (до 500°C) с возможностью многократной регенерации [6]. Материал в виде ткани или отдельных волокон может использоваться для сорбции паров летучих органических веществ и тяжелых металлов. Сорбци-

онная емкость сорбента достаточно высокая 100–300 мг/г при удельной поверхности 600–1500 м<sup>2</sup>/г при воздухопроницаемости 100–200 литров/м<sup>2</sup>·сек. Почвенный воздух с помощью ручного насоса прокачивался через сорбент, при этом объем воздуха составляет 20–30 л.

Таблица 3

**Концентрация окислов и ЛОС в атмосферном воздухе, мг/м<sup>3</sup>**

Вещество	1	2	3	4
СО	0,065	0,0091	0,0065	0,0117
NO <sub>x</sub>	0,0104	0,0052	0,0026	0,0039
SO <sub>2</sub>	0,0091	0,0052	0,0026	0,0052
Сумма углеводородов	24,96	3,25	4,186	15,86
В том числе основные летучие углеводороды, % от суммы				
Углеводороды С1-С3	25,3	23,1	21,5	28,7
Бутан	11,6	7,6	6,8	15,5
2,3-диметилбутан	3,1	2,3	2,4	8,3
Пентан	3,8	7,9	7,6	11,5
Гексан	1,5	1,2	3,1	1,7
2-гексен	2,8	0,7	1,5	1,2
Метилциклопентан	6,5	3,4	3,2	6,8
Циклогексан	5,2	4,2	6,5	3,9
Этилацетат	3,2	8,4	7,6	1,1
Бензол	7,5	3,5	3,8	2,7
Метилциклогексан	5,4	1,1	2,8	1,1
2-метилбутан	3,8	3,6	3,7	2,1
2-метилпентан	1,7	4,2	2,5	3,5
2,5-дигидрофуран	2,8	11,8	7,2	2,4
2-метил-1-пентен	3,6	7,8	5,6	2,8
Тetraгидрофуран	2,8	3,4	3,2	2,5
2,5-диметилгексан	3,2	2,6	3,1	1,8
Толуол	4,2	0,8	2,4	0,2
2-метилоктан	2	2,4	5,5	2,2

Насыщенный сорбент помещают в подготовленный раствор кислот, добавляется Rb из расчета 0,4 мг/л, используемый в качестве репера. После этого полученный раствор, нанесенный микродозатором на тонкую полипропиленовую пленку-подложку, высушивается. Затем сухие осадки облучаются рентгеновской трубкой с молибденовым анодом в течение 10 минут. Характеристическое излучение возбужденных атомов регистрируется с помощью Si(Li) полупроводникового детектора. Измерение и обработка рентгеновских спектров осуществлялось с помощью РС-АТ-486, со встроенной платой амплитудно-цифрового преобразователя. Для учета влияния возможной нестабильности работы рентгеновской трубки и спектрометрического тракта и незначительного влияния абсорбционных свойств осадка использовался метод внутреннего стандарта (Rb).

Концентрация определяемого элемента определялась по следующей формуле:

$$C_i = r_i C_{Rb} \frac{N_i}{N_{Rb}},$$

где:  $r_i = K_i / K_{Rb}$  – калибровочные коэффициенты, определяемые по результатам измерений стандартных растворов, содержащих известное количество  $i$ -го определяемого элемента и рубидия.

При этом калибровочные коэффициенты определяются по формуле:

$$r_i = \frac{C_{Rb} N_{эт}}{C_{эт,i} N_{Rb}},$$

где:  $N_{эт}$ ,  $i$ ,  $N_{Rb}$  – интенсивность аналитических пиков  $i$ -го элемента – стандарта и рубидия;  $C_i$ ,  $C_{Rb}$  – концентрация  $i$ -го элемента и рубидия в стандартном растворе.

Содержание металлов в сорбенте определяли рентгенофлуоресцентным (РФА) и атомно-абсорбционным (ААС) методами, причем сходимость результатов достаточно хорошая. Сорбент полностью разлагается кислотами. Однако от полного разложения сорбента пришлось отказаться по той причине, что во-первых, разложение очень длительное (несколько дней) идет при сильном нагревании, поэтому возможна частичная потеря металлов; во-вторых, при обработке сорбента кислотами некоторое количество металлов привносится вместе с ними. Поэтому осуществлена проверка на чистоту кислоты вместе с сорбентом. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

## Содержание металлов в сорбенте + кислота (г/г)

Металл	HCl	HNO <sub>3</sub>
Cu	0,4–0,5	0,4–0,6
Zn	22–24	41–42
Pb	5–8	23–26

Как видно, и сорбент и кислоты загрязнены металлами. Поэтому в дальнейшем работы проводились только с перегнанными кислотами. В связи с тем, что полное разложение сорбента довольно длительное и нецелесообразное, сделана попытка десорбировать металлы с сорбента.

На десорбцию металлов оказывает сильное влияние не только природа кислоты, но и ее концентрация. Результаты измерений различными методами показывают, что разбавление кислоты ведет к снижению содержания металла в сорбенте. Это одинаково справедливо и для очищенного и для неочищенного сорбента, что, по-видимому, объясняется образованием гидроксокомплексов металлов, которые меньше поглощаются сорбентом. Оптимальные условия десорбции металлов – это HNO<sub>3</sub>, разбавленная 1:2.

В лабораторных условиях извлечение сорбированных элементов производится по методике кислотной вытяжки, разработанной в ИМГРЭ. Полное разложение сорбента нецелесообразно из-за длительности процесса разложения и опасности загрязнения металлами используемых кислот. При методике кислотной вытяжки навеска сорбента извлекается из кюветы, помещается в колбу и заливается 25 мл азотной кислоты (1:2). Колба с сорбентом помещается на водяную баню и выдерживается 1 час. Раствор отфильтровывается и упаривается до объема 3–4 мл. Конечный раствор разбавляется дистиллированной водой до 10 мл. Кислотность среды в конечном растворе соответствует 1М  $\text{HNO}_3$ . Концентрация элементов, для которых не требуется чувствительного аналитического метода (Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, V), определяется методом РФА. Определение следовых концентраций Au, Ag, Sb, Se, Bi, Cd и других элементов выполняется на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией (ААС ЭТА) SIMAA 6000.

В табл. 5 приведены результаты по оптимизации рабочих температур атомизатора и результаты по определению пределов обнаружения по различным элементам для данной методики. Определение пределов обнаружения метода выполнялось с использованием разбавленных стандартных растворов на 99% уровне значимости согласно методике, описанной US EPA метод 200.9. При одновременном анализе подбираются элементы с близкими температурами пиролиза и атомизации и из этой группы выбирается минимальная температура пиролиза и максимальная температура атомизации.

Таблица 5

**Оптимальные условия, разработанные для анализа проб почвенного воздуха**

Элемент	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Температура пиролиза, С°	Температура атомизации, С°	Предел обнаружения метода, мкг/л
Ag	328,1	0,7	600	1800	0,1
Sb	217,6	0,7	1100	1900	0,4
Bi	223,1	0,2	900	1700	0,5
Cd	228,8	0,7	300	1500	0,1
Au	242,8	0,7	600	1800	0,5

Поисково-геохимические работы показали высокую эффективность использования углеродсодержащих сорбентов при поиске перекрытых золоторудных месторождений с определением рентгенофлуоресцентным и атомно-абсорбционными методами следующих элементов: Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Br, Sr, Se, Au, U.

В табл. 6 представлены результаты определений методом РФА по 125 пробам. Методом МС ИСП сделаны определения по 14 пробам почвенного воздуха. Пробоподготовка осуществлялась по стандартной методике кислотной вытяжки. Определено 42 элемента. Для некоторых элементов диапазон содержаний составляет несколько порядков (табл. 7). Однако при использовании методики кислотной вытяжки не удалось получить

Таблица 6

Содержание элементов в почвенном воздухе по данным РФА,  
мкг/л (воздуха)

Элемент	Минимальное	Максимальное	Среднее	Нижний предел обнаружения, мкг/л
Au	0,00357	19,3034	0,2403458	0,003
Ca	68,6	109949,5	11446,6	50
Ti	0,0	1225,1	21,4	20
V	0,0	412,0	2,6	5
Cr	0,0	464,1	12,0	2
Mn	0,0	402,7	23,7	15
Fe	9,5	154169,0	1960,4	5
Ni	0,0	4973,4	419,7	50
Cu	0,9	577,1	70,0	0,5
Zn	17,9	18182,4	791,5	15
As	0,0	397,0	61,3	15
Se	0,0	128,5	3,0	0,5
Br	0,0	96,4	5,0	0,2
Sr	0,0	412,8	62,2	0,5
Pb	58,9	10682,8	660,4	50

*Примечание.* Все элементы, кроме золота, выполнены рентгеноспектральным методом анализа в тонкой пленке. Золото – атомная абсорбция.

Таблица 7

Содержание элементов в почвенном воздухе по данным МС ИСП,  
мкг/л (раствора)

Элемент	Минимальное	Максимальное	Элемент	Минимальное	Максимальное	Элемент	Минимальное	Максимальное
Be	0,093	0,902	Zn	230	5780	Gd	0,018	2,81
Na	43000	284000	Sr	40	390	Tb	0,0056	0,3372
Mg	1800	12200	Y	0,1	5,29	Dy	0,01	0,919
Al	10	6410	Zr	0,4	11,1	Ho	0,006	2,013
Ca	13000	87000	Nb	0,265	2,455	Er	0,004	1,348
Sc	0,3	7,3	Mo	6	32,1	Tm	0,0066	0,0721
Ti	28	253	Ag	2,06	4,96	Yb	0,003	0,316
V	0,3	9,2	Ba	191	451	Lu	0,0011	0,0506
Cr	40	310	La	0,7	200,2	Hf	0,053	0,31
Mn	75	424	Ce	1,1	279,1	Ta	0,216	25,26
Fe	3100	26700	Pr	0,56	31,49	W	0,1	6,8
Co	24	168	Nd	1,03	80,12	Tl	0,41	1,77
Ni	260	1010	Sm	0,007	1,313	Bi	0,68	0,83
Cu	40	512	Eu	0,019	0,442	U	0,05	1,03

результаты по таким элементам как Au, As, Sb, Se, Pt. Кроме того, установлены высокие содержания свинца в исходном (фоновом) углеродсодержащем сорбенте, что не позволяет его достоверно определять в составе «геогаза».

### **Заключение**

Результаты многолетних аналитических исследований показали, что при анализе атмосферного воздуха для решения эколого-геохимических задач необходимо применять разнообразные аналитические методы. Наиболее предпочтительный для определения элементного состава – МС ИСП, однако высокая его стоимость в некоторых случаях позволяет использовать комбинацию РФА и ААС с определением около 20 элементов и более. Кроме того установлено, что фильтры АФА-ХА имеют достаточно высокие фоновые содержания, поэтому их использование при небольшой объемной скорости фильтрации (около 5–10 л/мин.) в течение небольшого времени недопустимо. Использование комбинированного сорбента при использовании хроматографического анализа позволяет определять широкий перечень ЛОС и окислов в атмосферном воздухе.

Для решения задач поисковой геохимии по результатам определения элементного состава определен комплекс аналитических методов, а также подобран эффективный углеродсодержащий сорбент, однако по некоторым элементам он имеет также высокие фоновые содержания, которые мешают достоверно определять Pb, Ca, Mg, Al.

### **Литература**

1. Ленин С.С., Сериков И.В. Флуоресцентный рентгеноспектральный анализ геологических порошковых проб методом стандарта-фона с использованием некогерентного рассеяния. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. IV. – Л.: 1969.
2. Ленин С.С., Сериков И.В. Об одном способе определения фона при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе геологических проб. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. VII. – Л.: 1979.
3. Применение атмогеохимической съемки при поисках перекрытых золоторудных объектов. / А.Г. Глухов, А.А. Волох. // Отечественная геология, 1995, № 12.
4. *Руководящий документ* по контролю за атмосферным воздухом (РД 52.04.186-89). – М.: Гидрометеониздат, 1989.
5. *Справочник помощника санитарного врача и помощника эпидемиолога*. – М.: Медицина, 1990.
6. *Технические условия*. Материал активированный марки «Вискумак». ТУ 6-12-31-805-93.

Б. А. Колотов

**ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО  
КОМПЛЕКСА РАБОТ ПРИ КАРТИРОВАНИИ  
(НА ПРИМЕРЕ ГЕОХИМИЧЕСКОГО КАРТИРОВАНИЯ)**

*ИМГРЭ, Москва*

Аналитический комплекс (АК) должен быть необходимым и достаточным для решения задач каждой стадии геохимического картирования, для этого разработка АК должна проводиться в направлении увеличения достоверности получаемой информации, увеличения экономической эффективности его применения, рекомендаций АК-стандартов для адекватной оценки результатов работ на различных территориях России.

Цели и задачи картировочных работ зависят от вида картирования и его масштаба. Основным инструментом при проведении геохимических работ являются определяемые геохимические показатели (ГП), интерпретация которых и приводит к реализации цели. ГП определяются комплексным анализом отбираемых проб, поэтому аналитические работы являются главным поставщиком информации для данного вида работ. К аналитическому комплексу предъявляются требования, которые должны быть положены в основу его разработок для этого вида работ. Вот их суть.

Аналитический комплекс (АК) должен быть *необходимым и достаточным* для решения задач каждой стадии геохимического картирования, для этого разработка должна проводиться в направлении:

- увеличения достоверности получаемой информации;
- увеличения экономической эффективности его применения, выражающейся в увеличении скорости получения информации и снижении ее цены;
- рекомендаций АК-стандартов для адекватной оценки результатов работ на различных территориях России.

Реализация этих требований должна приводить к формированию *опорных АК* для различных видов картировочных работ.

В настоящее время формирование АК далеко не всегда следует изложенным принципам. Исполнители поисково-съёмочных, эколого-геохимических и других видов региональных и детальных картировочных работ формируют рабочие комплексы аналитических исследований достаточно стихийно, ограниченно, с нарушениями технологий отбора, хранения проб и их анализа. В полевых условиях не используются полевые приборы, экспресс-анализы *in situ*, не разворачиваются полевые лаборатории, способствующие быстрому получению информации. При этом в разных регионах подход к формированию и использованию АК отличен, что не позволяет сравнивать полученные результаты, производить полноценное обобщение. Наблюдается тенденция перевода акцента рассмотрения результатов картирования на внешнее оформление карт, а не той фактической основы (а в конечном счете необходимого и достаточного АК), на которой эта карта построена. Стандарты АК для различных видов картирования отсутствуют.

Наиболее рациональным при проведении картирования является решение сразу нескольких задач, тогда экономия возникает за счет организации работ (прежде всего транспортировки) и сокращения времени картирования. Примером может служить *многоцелевое геохимическое картирование*, методика которого разработана в ИМГРЭ. В основе методики лежат конкретные требования, а поэтому она наиболее приближена к стандартам. Здесь при уменьшении плотности геохимического опробования информация накапливается за счет опробования нескольких компонентов окружающей среды – рыхлых отложений, горизонтов почв, вод, донных отложений, растительного, а при необходимости снежного покрова. При этом решается сразу несколько картировочных задач в различных областях: в области геологической – прогнозно-поисковые и геологического строения территории; в области геоэкологической – состояние окружающей среды (ОС), ее отдельных составляющих, картирование загрязняющих ОС объектов (прежде всего промышленных и селитебных зон); в области сельского хозяйства – состояние пахотных горизонтов и др. Однако даже при наличии четких методических разработок использование методики в производственных организациях ведется не по полной программе разработанных требований [12, 13]. Особенно это касается формирования АК.

Рассмотрим вначале теоретические положения, на основании которых должен формироваться комплекс аналитических исследований при картировании.

Любые картировочные работы имеют своей целью дать *информацию* различной степени детальности (в зависимости от масштаба работ) о вещественном составе объектов картирования, их местоположении и процессах, формирующих эти объекты или изменяющих их состав.

Таким образом, конечным продуктом любых картировочных работ является информация, а не количество отработанных погонных метров горных выработок или отобранных проб, как это иногда понимается [11]. Последние являются средством для получения конечного продукта работ – информации. Поэтому требования к АК, приведенные выше, должны быть рассмотрены в рамках понятий теории информации.

Понятие «информация» в настоящей статье понимается не как термин общего использования, но в строгом соответствии с разделом теории информации [1]. Это те сведения, которые были до этого неизвестны нам и необходимы для достижения цели определенного вида деятельности. При этом  $H = -\text{Plog} P$ , где  $H$  – энтропия, равная неопределенности системы при данном распределении необходимой нам характеристики в пространстве (при картировочных работах) или во времени (мониторинг) до начала исследований;  $P$  – вероятность события, то есть получения той или иной характеристики при исследовании пробы. Тогда  $H$  является максимальной информацией, которую можно получить при изучении распределения  $i$ -той характеристики (например, исследуемого компонента), а  $I = H - H_1$ , где  $I$  – полученная информация при частичном изучении системы,

$H_1$  – остаточная энтропия, то есть оставшаяся неопределенность (недоисследованность) после частичного изучения системы (например, распределения  $i$ -той характеристики в пространстве).

Действительно, пусть геоэкосистема занимает пространство  $Q$ . Рассмотрим распределение  $i$ -того компонента в этом пространстве. Для этого удобно разбить пространство на  $n$  элементарных объемов  $q_1, q_2, q_3 \dots q_i \dots q_n$ , в каждом из которых определена концентрация  $i$ -того компонента в геоэкосистеме. Выберем для значений концентраций интервалы, в пределах которых определяемая концентрация будет принадлежать данному интервалу. Если теперь сложить все элементарные объемы, в которых концентрация  $i$ -того компонента принадлежит определенному  $k$ -тому интервалу ( $\sum q_k = Q_k$ ), то можно записать, что вероятность попадания определяемых концентраций в  $k$ -тый интервал равна  $Q_k/Q$ , а энтропия (неопределенность) рассматриваемого распределения  $i$ -того компонента для всех рассматриваемых интервалов ( $m$  интервалов) будет согласно Шеннону [1, 13]:

$$H_i = - \sum_1^m \frac{Q_k}{Q} \log \frac{Q_k}{Q}.$$

Вычисленная энтропия является мерой неоднородности (сложности) распределения концентраций  $i$ -того компонента в исследуемом пространстве  $Q$  (в геоэкосистеме) и может служить информационной мерой, поскольку выражает полное количество информации для  $i$ -того компонента, которое можно получить, изучив распределение его в пространстве  $Q$ .

Если в геологической (или окружающей) среде изучается распределение  $p$  независимых компонентов, то неопределенность такой системы характеризуется объединенной энтропией, которую можно записать как сумму энтропий отдельных подсистем, связанных с распределением каждого из компонентов:  $H = H_A + H_B + \dots + H_i$ , а в случае, если концентрации компонентов зависимы,  $H = H_A + H(B/A) + H(C/BA) + \dots$ , где  $H(B/A)$ ,  $H(C/BA)$  – условные энтропии распределения концентраций компонентов [1].

Таким образом, общий «запас» информации равен энтропии  $H$  распределения концентраций  $p$  компонентов в изучаемом пространстве. Естественно, что при увеличении числа изучаемых компонентов, а также числа интервалов концентраций для каждого из них  $H$  возрастает. Отсюда следует важный вывод: *количество информации определяется изменчивостью распределения концентраций компонентов, изучаемых в определенном пространстве (картирование) или заданном интервале времени (мониторинг).*

Важно также заметить, что поскольку  $H$  возрастает с увеличением числа интервалов, то количество информации, которое можно получить при исследованиях, возрастает с увеличением детальности нашего изучения, т.е. когда грубые интервалы разбиваются на более мелкие, и оценивается уже распределение концентраций с учетом этого разбиения (более

тонкие исследования на основе более чувствительных и точных анализов). Действительно, при двух интервалах с равными вероятностями попадания в каждый информация от сообщения о том, в какой попала определяемая концентрация, равна  $-1/2 \ln 1/2 = \ln 2$  (1 бит). При  $n$  интервалах  $I = n \ln n$ , при возрастании  $n$   $I$  возрастает.

Если не рассматривать ограничения, налагаемые конкретными задачами, то можно говорить о максимальном количестве информации, которая определяется изменчивостью геохимических параметров на данном участке в определенный отрезок времени. Однако получение всей этой информации ограничивается уровнем наших знаний относительно геосистемы (состояний элементов, их взаимоотношений, протекающих процессов и т.д.). Этот уровень обусловлен также (и прежде всего) уровнем наших аналитических возможностей при определении геохимических параметров. Именно в этом смысле уместно говорить о максимально возможном количестве информации, получаемой при геохимическом изучении территории. Этим и определяется весь перечень задач, которые могут быть решены при данных аналитических возможностях.

*Информация и цель работ неразделимы*, поскольку первая служит для достижения второй. Информация без цели не имеет смысла. Цель всегда подразумевает вид деятельности, следовательно и информация определяется видом деятельности. В данном случае нас интересует *геохимическая* информация, с помощью которой удобно получать необходимые характеристики природных и техногенных объектов, информирующих нас о процессах их формирующих, их генезисе, влиянии на ОС и т.д. Любой вид информации в конечном счете перетекает в информацию *экономическую*, поскольку важно какой *ценой* достигается цель. Исходя из этого, задача *рационального* получения информации всегда актуальна и в самом общем смысле определяет способы выживания человеческой популяции.

Цель достигается необходимым и достаточным количеством информации, а экономическая эффективность – возможностями рационального ее получения.

Исходя из целей геохимического картирования, прежде всего многоцелевого геохимического картирования как наиболее перспективного, можно представить перечень природных и техногенных объектов, подлежащих картированию:

– Объекты планетарного характера, картирование которых осуществляется путем обобщения и анализа накопившегося материала (где геохимическая информация составляет лишь малую часть) – рудные пояса и крупные металлогенические зоны (Тихоокеанский, Монголо-Охотский рудные пояса), нефтегазоносные (Западно-Сибирская, Предуральская, Прикаспийская), алмазоносные (Саха-Якутия, Архангельская) провинции, селитебно-промышленные зоны (Центральный регион России, Уральская, Донецкая и др.), селитебно-сельскохозяйственные зоны (Азово-Кубанская, Алтайская и др.).

– Объекты регионального характера, картирование которых производится работами масштабов 1:1 000 000–1:500 000 – нефтегазоносные, рудные, алмазоносные районы, артезианские бассейны, угленосные бассейны, рудные узлы, крупные промышленные, селитебные и сельскохозяйственные районы.

– Объекты регионального и локального характера, картируемые работами среднего масштаба (1:200 000–1:100 000) – отдельные части тех же районов, подлежащие более детальному картированию.

– Объекты локального характера, подлежащие детальным картовым работам масштабов 1:50 000–1:25 000 – части рудных районов, отдельные рудные поля, добывающие предприятия, промышленные зоны и отдельные промпредприятия, сельскохозяйственные массивы – все это в пределах отдельных выделов и по конкретным задачам, поставленным муниципальными властями.

Геохимическая информация при таких работах имеет значительную ценность, давая сведения о химическом составе объектов, возможном их генезисе, процессах их формирующих, влиянии на ОС и т.д. При этом АК является основным инструментом ее получения и впрямую не применяется только при обобщении материала при построении карт масштаба 1:5 000 000 и мельче.

Формирование природных и техногенных объектов – это место действия многочисленных полигенных и полихронных процессов, вносящих возмущения в нормальную (фоновую) с точки зрения распределения концентраций элементов обстановку ОС. Проходящие процессы резко поднимают изменчивость геохимических параметров, создают неоднородность геохимической обстановки, а следовательно возможность получать информацию при картировании территории. С высокой степенью вероятности можно утверждать, что чем больше процессов претерпевает объект (который мы потом картируем), тем большую изменчивость он приобретает, тем более уникальным он становится и, как показывает практика, тем более он интересен в прикладных целях, ибо изменчивость есть разнообразие признаков и свойств у отдельных объектов и групп объектов любой степени родства.

Понятно, что монотонность значений, скажем, концентраций какого-либо элемента в породах в пределах территории несет минимум информации, тогда как, если изменчивость концентраций данного элемента (признака) высока, можно попытаться связать эту изменчивость причинно-следственными связями с изменениями в пределах территории и сделать предположения о процессах здесь происходящих. Собственно, в этом и состоит принцип картирования территории (да и любых поисков причинно-следственных связей и их объяснений с прикладной точки зрения).

В рассматриваемом случае важно, что понятие изменчивости можно перевести в категорию классической теории информации. Изложенное позволяет воспользоваться фундаментальными идеями классической теории информации [1, 14].

Две идеи теории информации могут быть широко использованы в прикладных целях при картировании.

Во-первых, может быть определена количественная оценка информативности распределения признаков на основе их изменчивости на площади картирования (формула Шеннона и ее производные [1]). Другими словами можно утверждать о том, что существует распределение информации в пространстве (или во времени), т.е. о существовании количества информации на единицу площади (или времени), некоей «степени плотности» информации, то есть формирования информационного поля с различным распределением плотности информации.

Действительно, как уже было сказано, каждый геологический процесс, происходящий в пространстве и времени, несет им новые свойства, которые выражаются обнаруживаемыми нами при исследованиях признаками (показателями) и обеспечивает распределение этих признаков в пространстве-времени. Эти признаки и являются носителями информации, образуя признаковое (информационное) пространство. Наложение геологических процессов приводит к формированию геологического объекта и одновременному наложению свойств в пространстве литосферы, отражающемуся на комплексе и содержаниях (концентрациях) компонентов, т.е. приводит как бы к сгущению геохимической (или другой) информации в пространстве, формированию своеобразных «информационных узлов», подпространству, где наиболее ярко выражен суммарный результат процессов.

Такие «информационные узлы», возникающие в результате наложения любых, а не только геологических процессов, могут быть как уже говорилось, региональными (или даже планетарными – зона взаимодействия плиты и океана; загрязнение среды как зона взаимодействия человека и окружающей среды; Россия, как зона влияния Запада и Востока и т. д.) или локальными (месторождения полезных ископаемых, метеоритные кратеры, импактное загрязнение и т.д.). Другими словами в соответствии с целями исследований существует плотностное распределение определенного вида информации (наложение признаковых пространств).

Как следует из работ Б.А.Карасева [3, 4] процесс пространственного распределения материальных тел подчиняется логнормальному закону. Это касается самых различных областей такого распределения: крупности частиц при произвольном дроблении монолита, распределения населения при развитии урбанизации, распределения звездных масс во Вселенной. Ясно, что, если рассмотреть вероятность распределения принятой элементарной частицы в определенном интервале пространства, то энтропия такого распределения как раз и будет  $H = -\text{PlogP}$ , то есть равна максимальному количеству информации, которое можно получить при изучении распределения *определенного вида материальных тел*. А это означает, что распределение плотности *определенного вида информации* в пространстве подчиняется логнормальному закону.

Тогда по аналогии с физическим полем информационное поле можно было бы представить как  $\Pi = f(x, y, z, \tau)$ , где  $\Pi$  – плотность информа-

ции;  $x, y, z$  – координаты пространства,  $t$  – время. Однако в прагматическом смысле информационное поле возникает лишь в случае определения цели наших исследований. Тогда  $P=f(x, y, z, t, C)$ , где  $C$  – цель исследований.

При картировании нас прежде всего интересуют объекты высокой изменчивости, могущие дать большое количество информации (наивысшая плотность информации). Отсюда следует, что *работы площадного характера должны учитывать распределение информации в пространстве (в соответствии с логнормальным законом), поэтапно выделяя все меньшие участки со все возрастающей плотностью информации («информационные узлы»)*. При этом чем больше круг признаков (показателей), тем достовернее вывод о наличии или свойствах картируемого объекта. Практически это означает, что *укрупнение масштаба картирования требует усложнения комплекса геохимических показателей* (а не упрощения, как иногда думают), а *значит и увеличение объема аналитических работ*. Увеличение объема таких работ, естественно, не может быть безграничным и определяется мерой необходимости и достаточности для решения конкретной геологической задачи. При геохимическом картировании «информационный узел» выражается комплексной геохимической аномалией, интерпретация которой и определяет характеристики природного или техногенного объекта.

Вторая идея реализуется при использовании фундаментального свойства информации – *изменять уровень степени общности или частности информации в зависимости от целей исследования*. Тогда информация может быть классифицирована по уровням, в зависимости от целей исследования в координатах «общее-частное» [5]. А поскольку каждая стадия исследований имеет цель, то с учетом этих целей оказывается возможным создать методику рационального получения информации, а значит и рациональную методику работ с учетом того, что каждой стадии исследований соответствует свой и только свой информационный уровень.

Так при картировании информация будет частной по своей сути, если с ее помощью достигается конечная цель, скажем, выделение определенного класса объектов среди всех известных (например, любых рудных среди безрудных пород). Если же конечная цель – выделение какого-то класса эндогенных месторождений (например, различие пегматитовых), то та же информация будет носить более общий характер и может служить лишь для достижения промежуточной, но не конечной цели. Такое свойство информации мы называем *двойственностью ее природы – в зависимости от цели она может носить общий или частный (специальный) характер*. И таким образом информация (в данном случае геолого-экономическая) может быть классифицирована по уровням общности-частности в зависимости от цели.

Если рассмотреть перечень всех объектов, интересующих нас и отражающихся при картировании «информационными узлами», то при мел-

комасштабном картировании рационально выделить весь этот перечень, в дальнейшем при более крупномасштабных работах детализируя лишь пространство, занятое «информационными узлами».

Таким образом, при создании методики картирования природных и техногенных объектов рассматривается два основных класса информации: *общая*, отличающая всю группу изучаемых объектов среди всех других нас неинтересующих, и *частная (специальная)*, различающая объекты внутри группы. Другими словами, существует информация, которая как бы пронизывает информационное поле всех интересующих нас объектов, принадлежит всему этому полю, а другая – накапливается в местах наибольших ее плотностей и является специальной их характеристикой, отличающей эти объекты друг от друга.

Эти две классификационные единицы, суть которых определяется двойственным характером получаемой информации, позволяют получить сколь угодно подробные иерархические классификации информационных уровней, представляющих собой различные цели исследования, отличающиеся все большей конкретизацией по мере приближения к конечной цели.

При этом из теории информации следует [1, 5, 14], что *минимум информации затрачивается для решения задач последней стадии (то есть крупномасштабного картирования), если на каждой предыдущей стадии картирования используется информация более общего характера по сравнению с последующей стадией. То есть при смене цели на более конкретную специализируется и информация, одновременно увеличивая свой объем (плотность на единицу площади). Это и будет рациональным решением конечной задачи: ибо единица информации имеет как денежное достоинство так и нормативную характеристику.* Заметим в связи с этим, что *средняя плотность информации на 1 км<sup>2</sup> растёт с укрупнением масштаба, в соответствии с этим растут и ассигнования на картирование 1 км<sup>2</sup>.*

По этой схеме должна строиться методика любого картирования: на начальных стадиях картирования (мелкомасштабные работы) используются геохимические показатели (ГП) общего характера, выделяющие по возможности весь перечень интересующих нас объектов, а на последующих более детальных работах – специальные ГП, соответствующие специфике исследуемого объекта («информационного узла»). Отсюда следует и классификация ГП:

- *общие геохимические показатели (ОГП)*, выделяющие всю систему объектов, которые мы картируем либо способствующие интерпретации получаемых данных;
- *групповые геохимические показатели (ГГП)*, выделяющие группы объектов в этой системе, близкие по свойствам или родственные по процессам;
- *специальные геохимические показатели (СГП)*, присущие только конкретным типам объектов и подчеркивающие их специфику.

Таким образом, методически мы получаем некую телескопическую систему, при картировании усиливающую акцент по мере приближений к конкретному целевому объекту.

Из практики картировочных работ однозначно следует: *ГП и метод анализа, которым он определяется, неразрывно связаны*. Например, результаты определения стронция спектральным или пламенно-фотометрическим методом могут быть *совершенно различны в качестве ГП по своим информационным характеристикам для конкретной цели работ*. Это связано как с характеристиками самого анализа, так и с формой существования химического элемента в субстрате пробы. Поэтому анализ для конкретного ГП выбирается по результатам опытно-методических работ по принципу геохимической оправданности полученных результатов, исходя из высокой вероятности встречи аномальных значений на определенных типах картируемых объектов. На рис. 1 показан принцип построения классификации ГП (на примере гидрогеохимических исследований) по расчету информативных характеристик *конкретных видов анализов в зависимости от целей работ*. Исходя из частоты встречаемости аномальных концентраций ГП на определенных типах объектов, ГП-анализы четко распределяются по классам общих, групповых и специальных ГП.

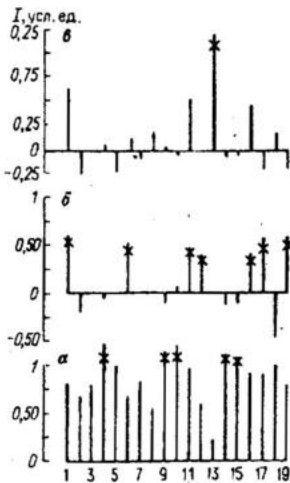


Рис. 1. Уровни частных информационных оценок гидрогеохимических поисковых признаков для целей выделения всей системы эндогенных рудных месторождений среди безрудных пород (а), различения группы гидротермальных плутогенных месторождений кварцевого подкласса (кварц-касситеритовых и кварц-молибденитовых) в системе эндогенного оруденения (б), различения вулканогенных золото-серебряных месторождений в системе эндогенного оруденения (в).

Поисковые признаки: 1 -  $Zn_{ДТЗ}^{1-10}$ ; 2 -  $Zn_{ДТЗ}^{10-100}$ ; 3 -  $Zn_{ДТЗ}^{100}$ ; 4 -  $Zn_{ДТЗ}^{общ}$ ; 5 -  $Cu_{ДЛК}$ ; 6 -  $SO_4^{(12)}$ ; 7 -  $SO_4^{(12-25)}$ ; 8 -  $SO_4^{(25)}$ ; 9 -  $SO_4^{общ}$ ; 10 -  $\Sigma_{хальк.}$ ; 11 -  $\Sigma_{лит.}$ ; 12 -  $Sn_{вал.}$ ; 13 -  $Au_{вал.}$ ; 14 -  $Cu_{вал.}$ ; 15 -  $As_{вал.}$ ; 16 -  $Be_{вал.}$ ; 17 -  $F_{вал.}$ ; 18 -  $pH \cdot HCO_3$ ; 19 -  $Mo_{вал.}$ . Крестиками отмечены поисковые признаки, входящие в рациональный комплекс определенной стадии работ.

Ранее показано [6], что:

- во-первых, несут наибольшее количество информации и должны быть основой работ: ОГП - при мелкомасштабном картировании, ГП - при среднемасштабных работах в районах преимущественной специализации антропогенной деятельности, а СГП - при крупномасштабном картировании конкретного объекта;

- во-вторых, при укрупнении масштаба (с ростом детальности) работ класс ОГП несет дополнительную информацию при проведении средне- и

крупномасштабных работ, а класс ГПП – при проведении крупномасштабных работ. Рост информации при укрупнении масштаба растет в этих случаях за счет роста априорной вероятности встречи с определенным типом объекта [5, 6], а, проще говоря, за счет роста заранее известной специализации района работ.

Именно, исходя из второго пункта, формирование комплекса ГП при переходе на более частный информационный уровень (более крупномасштабную стадию) происходит не путем замены одного класса показателей другим более специализированным, а путем *добавления* в комплекс общих ГП комплекса более специальных ГП (вначале групповых, а при переходе на детальную стадию – специальных). Более того, существует следующее эмпирическое правило: аномалии специальных ГП, не подтвержденные более общими классами ГП, мало перспективны для дальнейших исследований. Это связано с тем, что крупномасштабный объект – «информационный узел» с высокой плотностью информации на единицу площади, включающий все классы информации (все классы ГП). Геохимическое поле СГП, не подтвержденное более общими классами ГП, обычно связано с аналитическими или методическими ошибками. Хотя возможны и исключения.

Формирование рабочих АК по методу *добавления* удовлетворяет также принципу преемственности масштабов работ, создает единый методический стержень всех стадий картирования и позволяет широко использовать унификацию и стандартизацию методик геохимического картирования, одновременно давая возможность уверенного обобщения результатов работ по значительным территориям.

Таким образом, класс ОГП необходим на всех стадиях картирования и может быть назван также классом *универсальных ГП*.

Перейдем теперь к структуре методики картирования и выбору конкретных комплексов аналитических работ. При этом структура эта будет касаться методики многоцелевого геохимического картирования, как вида наиболее полно решающего комплекс картировочных задач. Из этого вида всегда можно вычленил более специализированную методику, если круг задач конкретизируется.

Все вышеизложенное относилось к анализу субстрата проб как таковому, но не касалось конкретной среды опробования, тогда как компонент ОС может быть более представительным или менее представительным для решения задачи определенной стадии работ. Кроме того, опробование конкретного компонента ОС может быть экономически приемлемым или неприемлемым. Поэтому для картирования должен быть выработан *региональный опорный комплекс компонентов ОС*, как и региональный опорный комплекс АК, проходящий через все стадии работ.

На ранней стадии в мелких масштабах выделяются площади региональных геохимических аномальных полей, проявленных в компонентах ОС, связанных с объектами картирования природными или техногенными, – металлогенические зоны, рудные районы и крупные рудные узлы, загряз-

нения городов, крупных промзон, эндемии дефицита или избытка элементов в почвах или природных водах и т.д. Основным свойством определяемых геохимических показателей должна быть возможность их регионального проявления (широкие возможности миграции либо высокая комплексность проявления). При этом *комплекс необходимых для опробования компонентов ОС и комплекс определяемых геохимических показателей начальной стадии мы считаем опорными комплексами, проходящими через все масштабы работ.*

При переходе к более крупномасштабным работам в пределах районов региональных геохимических полей к обоим опорным комплексам в зависимости от специфики района работ добавляются новые, необходимые для опробования компоненты ОС (например, подпочвенные отложения, горизонт грунтовых вод или более глубокие водоносные горизонты, приземная атмосфера и т. д.), а к опорному комплексу геохимических показателей – показатели, определяемые спецификой данного района работ (например, в районах нефтедобычи, нефтепереработки – нефтепродукты в почвах, водах, в сельскохозяйственных регионах – превалирующие пестициды и т.д., в зависимости от вида возможного загрязнения). При этом плотность точек опробования также возрастает. Это обеспечивает преемственность масштабов, возможность сравнения результатов работ производимых в разных регионах разными исследователями и, в конечном итоге, при устоявшейся технологии – переходу к *методическому стандарту* [7].

При выборе конкретного АК должны учитываться требования экономического характера для конкретных природных условий территории, ее освоенности, а также распределение средств в соответствии со средним распределением информации на 1 км<sup>2</sup>: ибо для мелкомасштабных работ средняя плотность будет наименьшей, а для крупномасштабных – наибольшей.

Так для *класса ОГП* необходимы чувствительные нетрудоемкие (лучше экспрессные) методы отдельных хорошо мигрирующих в ОС компонентов (в особенности для воды), методы высококомплексного анализа приближенно- или полуколичественного. Картирование больших площадей при этом требует экономических, то есть дешевых и транспортабельных методов анализа. Для *класса ГПП* используются чувствительные, приближенно-количественные, в необходимых случаях и количественные методы высококомплексного анализа (спектрального, атомно-абсорбционного и т.д.) либо комплексных специализированных сумм (суммы нефтепродуктов, суммы фенолов и т.д.). Желательно, однако, чтобы операции по отбору и обработке проб были экспрессными (методы экстракций, концентрирования, консервирования, отбор проб небольших объемов). Для *класса СГП* необходимы детально разработанные высокочувствительные методы с хорошей точностью и воспроизводимостью, определяющие как валовое количество, так и отдельные формы элемента. Основные требования к методикам анализа не столько экономические, сколько технико-аналитические

кие, дающие высокие информативные характеристики. Анализы могут быть рассчитаны на полустационарные и стационарные условия.

Для условий России в связи с недостаточной освоенностью больших территорий, недостатком коммуникаций для подразделений картирования должны создаваться полевые лаборатории (в том числе маршрутные модификации) с широким использованием приборов для экспресс-анализа как валовых концентраций элементов, так и отдельных форм (подвижных и минеральных).

Для геохимического картирования мелких масштабов (1:500 000–1:1 000 000) рекомендуются:

*а) опорный комплекс компонентов природной среды (ПС), позволяющий оконтурить в окружающей среде региональные геохимические изменения, связанные с природными или техногенными причинами.* К таким компонентам ОС мы относим наиболее распространенные на территориях: почвы (гумусовый горизонт), обнажения скальных пород, растительный покров (листья преобладающего вида растительности либо укосы трав), поверхностные воды (реки, озера, болота) и крупные водозаборы городов и промзон, донные отложения, атмосферные осадки (снег);

*б) опорный комплекс геохимических показателей на основе аттестованных аналитических определений, разработанных для массового исполнителя:*

– для почв, скальных пород, донных отложений, растительности преобладающего вида (зола) – комплексный показатель химических элементов, определяемый приближенно-количественным спектральным анализом (ПКСА);

– для вод – макрокомпоненты – анализ макрокомпонентов (правильней с использованием полевой лаборатории), не позже, чем через 72 часа; определение Eh и рН *in situ*, анализ широкого комплекса микроэлементов из подкисленной пробы малого объема эмиссионно-спектрометрически с индуктивно связанной плазмой (ICP OES);

– для атмосферных осадков – то же, что и для вод, а кроме того взвесь – ПКСА.

При проведении геохимического картирования средних масштабов 1:100 000–1:200 000:

*к опорному комплексу компонентов природной среды добавляются:*

– для рыхлых отложений – подпочвенные рыхлые отложения;

– для вод – опробование грунтовых вод;

– для атмосферы при необходимости – приземной слой атмосферы;

*к опорному комплексу АК следует добавить:*

– для почв, подпочвенных рыхлых отложений, скальных пород, донных отложений, растительности на площадях распространения комплексных геохимических аномалий, полученных в камеральный период – эмиссионно-спектрометрический анализ методом индуктивно связанной плазмы (ICP OES) широкого комплекса элементов;

– для почв, подпочвенных рыхлых отложений, в зависимости от специфики района работ –  $\Sigma$  нефтепродуктов,  $\Sigma$  фенолов, СПАВ, превалирующий пестицид или др.;

– для вод – определение  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4$  F, Fe, суммы органических веществ, а в зависимости от специализации региона –  $\Sigma$  нефтепродуктов,  $\Sigma$  фенолов, СПАВ, превалирующий пестицид и др.

При проведении геохимического картирования детальными масштабов 1:25 000–1:50 000:

*к опорному комплексу компонентов природной среды добавляются:*

– для почв опробование горизонта С, а при необходимости всех горизонтов почвы, подпочвенных рыхлых отложений, а также подасфальтовых отложений; при этом в пределах комплексных аномалий используется несколько гранулометрических фракций и прежде всего тонкодисперсная фракция почвы (сито-63 меш), определяются подвижные формы элементов;

– для вод опробование всех водоносных горизонтов, используемых для водоснабжения; основных водозаборов, водопровода, городских ливневых потоков, сточных вод;

– для донных отложений – скопления техногенных илов, профильное изучение озерных илов и илов водохранилищ;

– опробование свалок, рыхлых отложений под свалками и насыпных масс рыхлых отложений;

– в растительности определяются подвижные формы;

– для атмосферы – атмосферные осадки (прежде всего снег, а также дождь на опорных точках), приземной слой атмосферы;

*к опорному комплексу геохимических показателей добавляются:*

– специальные геохимические показатели, перечень которых формируется в зависимости от специфики района работ согласно табл. 1, определяются в пробах по возможности, всех компонентов ОС;

– в твердом субстрате отбираемых проб определяются подвижные формы элементов в уксуснокислых вытяжках с рН – 4–4,5;

– в водах определяются растворимые и взвешенные формы миграции.

*Добавленный АК для детальными масштабов 1:25 000–1:50 000* формируется на основе конкретных задач, ставящихся, как правило, муниципальными органами или отдельными фирмами. Он формируется на основе табл. 2 или подобных данных, а также на основе методических руководств по определению конкретных компонентов в отдельных элементах ОС [8, 9 и др.]. Это аттестованные виды анализов высокого уровня, количественные, с высокой воспроизводимостью и чувствительностью, часто касающиеся определения отдельных форм элементов, их химических соединений в ОС.

При детальными работах формирование АК для определения общих и групповых ГП должны иметь тенденцию к стандартизации, для специальных ГП должны использоваться аттестованные анализы массовой разработки.

**Основные загрязняющие вещества, наблюдаемые в стоках и выбросах при различной антропогенной деятельности**

Хозяйственная специализация территории	Основные загрязняющие вещества
<p>Нефтеперерабатывающая НПЗ нефтетехнические НПЗ топливного профиля НПЗ синтетического каучука</p>	<p>Нефть, бензины, керосины, дизельные, авиационные топлива, мазуты, масла, бензол, толуол, изопропилбензол, стирол, α-метилстирол, фенол, крезолы, бутанол, изобутанол, изопропанол, ацетальдегид, формальдегид, ацетон, метилэтилкетон, уксусная, масляная, нафтеновые кислоты, акрилонитрил, хлоропрен, бенз(а)пирен, СПАВ, Al, Fe, Mn, Cr, Ni, H<sub>2</sub>S и сульфиды (NH<sub>4</sub>, K, Na, Ca, Mo, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, Cl)</p>
<p>Химическая, производство: пластмасс, лаков, красок, синтетического волокна, пестицидов, СПАВ Целлюлозно-бумажная, лесохимическая, производство: целлюлозы, бумаги, лесохимическое, гидролизное</p>	<p>Все возможные группы элементов и их соединений, нормируемые в компонентах ОС в зависимости от специализации производства. Фенол, m-, p-крезолы, метанол, фурфурол, лигнин, лигнин-сульфоновые кислоты, диметилсульфид, скипидар, метилмеркаптан, летучие жирные кислоты (уксусная, масляная, муравьиная). Al, Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, H<sub>2</sub>S и сульфиды, N<sub>общ.</sub>, P<sub>общ.</sub> (NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, Cl, Mg)</p>
<p>Черная металлургия, производство: коксохимическое, прокатное, доменное, сталеплавильное и др. Цветная металлургия, производство: цветных металлов, гидрометаллургия</p>	<p>Бензол, фенол, m-, p-крезолы, пиридиновые основания, нефтепродукты, СПАВ, роданиды, цианиды, F, Cu, Ni, Zn, Cr (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, Fe, Ca, SO<sub>4</sub>, Cl) Фенол, m-, p-крезолы, нефтепродукты, ксантогенаты, полиакриламид, СПАВ, цианиды, роданиды, Pb, Cd, Ni, Co, Cr, Mo, Be, Bi, Zn, Ni, Cu, As, Mn, Hg, V, W, Sb (NH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>, P<sub>общ.</sub>, Si, Fe, Ca, Mg, Na, K, Cl, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>)</p>
<p>Машиностроение: литейное, тяжелое, транспортное, химическое, нефтяное и др. Добыча нефти и газа</p>	<p>Толуол, фенол, нефтепродукты (масла) бензин-растворитель и др., СПАВ, цианиды Co, Fe, Cu, Ni, Cr, Zn, F (NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, Cl, K, Na, Mg) Нефть, бензол, толуол, ксилолы, летучие фенолы (фенол, крезолы и др.) (H<sub>2</sub>S и сульфиды, NH<sub>4</sub>, Fe, SO<sub>4</sub>, Cl, Ca, Mg, Na)</p>
<p>Добыча и обогащение руд</p>	<p>Полезные и сопутствующие элементы руд, сильные кислоты, цианиды, нефтепродукты, ксантогенаты, фенолы</p>
<p>Добыча, обогащение, брикетирование угля</p>	<p>Нефтепродукты (масла, мазут и др.), фенол, m-, p-крезолы, коиленолы, СПАВ, Li, Rb, Cs, Ni, Cu, Zn, V, Mo, Be, Co, Pb, Cd (Cl, SO<sub>4</sub>, Ca, Mg, Na, K, HCO<sub>3</sub>)</p>
<p>Теплоэнергетика</p>	<p>Нефтепродукты (мазут, масла и др.); Ni, V, As, Cr, Cu (Cl, SO<sub>4</sub>, Ca, Mg)</p>
<p>Легкая промышленность: кожевенное производство</p>	<p>Фенол, нефтепродукты, СПАВ, Al, Cu, Cr, P<sub>общ.</sub>, N<sub>общ.</sub> (NH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, Cl, PO<sub>4</sub>)</p>
<p>Коммунальное хозяйство: сточные воды, свалки отходов и шламов</p>	<p>Летучие жирные кислоты и фенолы, СПАВ, гуминовые и фульвокислоты, Fe, Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn (NH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>, Cl, Na, K, Mg, Ca)</p>
<p>Транспорт автомобильный</p>	<p>Бензины, дизельные топлива, масла, бенз(а)пирен, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd (Na, Cl)</p>
<p>Земледелие</p>	<p>Пестициды (ХОП, ФОП, симм-триазиновые, группы 2,4Д), карбаматы, нитро-, хлорфенолы, ртутьорганические соединения и др. (NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, Cl, P<sub>общ.</sub>)</p>
<p>Животноводство</p>	<p>Летучие жирные кислоты и фенолы, СПАВ, гуминовые и фульвокислоты, Fe, Mn, Co, Cu, Ni, Pb, Zn (NH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>, Cl, Na, K, Ca, Mg)</p>

Таблица 2

**Рекомендуемые опорные комплексы ГП, рассматриваемые с целью разработки стандартов для геохимического картирования**

Опробуемый компонент окружающей среды	Определяемый геохимический показатель (ГП)	Используемый анализ	Характер анализа и приборы	Направление дальнейшего совершенствования анализа ГП
<i>Основной опорный комплекс, используемый независимо от масштаба проводимых работ</i>				
Почвы (гумусовый горизонт) Материнские породы (опробованные обнажений) Донные отложения Растительный покров (зола) Снеговая взвесь Вода	Комплекс элементов – Li, Be, B, Al, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, La, Ce, Yb, Hf, Ta, W, Re, Au, Hg, Tl, Pb, Bi	Приближенно-количественный эмиссионно-спектрометрический	Стационарный с продувкой Приборы – ДФС 8, ДФС 13	Стационарный массовый эмиссионно-спектрометрический методом индуктивно связанной плазмы (ICP OES)
	Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП)	Потенциометрический	Полевой прибор, определяющий ОВП, рН, сумму минеральных солей, Т °С	Полевой потенциометр в направлении миниатюризации, надежности, дешевизны
	Водородный показатель (рН)	То же	То же	То же
	Сумма минеральных солей	Кондуктометрический	"	Полевой кондуктометр в том же направлении
	Температура	Термометр	"	То же относительно термометра
	Органо-лептические свойства	Визуально	Визуально	Полевой фотоколориметр
	Концентрация Са-иона	Трилометрическое определение (ГОСТ 1030-81)	Полевой химический анализ	Ион-селективный электрод
	Концентрация Mg-иона	Расчетом	–	То же
	Концентрация суммы Na, К-ионов	Расчетом	–	То же отдельно для Na и К
	Общая жесткость	Трилометрическое определение (ГОСТ 1030-81)	Полевой химический анализ	
Концентрация гидрокарбонат-карбонат-ионов, CO <sub>2</sub>	Объемное определение (ГОСТ 1030-81)	То же	Ион-селективный электрод	
Концентрация сульфат-иона	Турбидиметрическое определение (ГОСТ 1030-81)	"	То же	

	Концентрация хлорид-иона	Аргентометрическое определение (ГОСТ 1030-81)	Полевой химический анализ	Ион-селективный электрод
	Концентрация суммы тяжелых металлов	Дитизионовый метод (ГОСТ 1030-81)	"	-
	Полный комплекс элементов из консервируемой пробы (объем 100 мл)	Эмиссионно-спектроскопический методом индуктивно связанной плазмы (ICP OES)	Стационарный. Прибор «Элан»	-

**Добавленный комплекс аналитических работ, используемый в зависимости от специфики региона при геохимическом картировании в масштабах 1:100 000–1:200 000**

Подпочвенные рыхлые отложения	Комплекс элементов – Li, Be, B, Al, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, La, Ce, Yb, Hf, Ta, W, Re, Au, Hg, Tl, Pb, Bi	Приближенно-количественный эмиссионно-спектрометрический	Стационарный с продувкой Приборы – ДФС 8, ДФС 13	Стационарный массовый эмиссионно-спектроскопический методом индуктивно-связанной плазмы (ICP OES)
Почвы (гумусовый горизонт) в зависимости от специфики района работ и подпочвенные рыхлые отложения в зависимости от специфики района работ	Сумма нефтепродуктов	Методом газовой хроматографии, инструкция НСАМ 293-Г	Хроматограф «Цвет-500»	-
	Сумма фенолов СПАВ	То же, НСАМ 452-ХГ	То же «Флюорат» М 01-03	-
	Превалирующие пестициды	-	-	-
Почвы (гумусовый горизонт), подпочвенные рыхлые отложения, материнские скальные породы (опробование обнажений), донные отложения, растительный покров (зола) снеговая взвесь на участках комплексных геохимических аномалий	Полный комплекс элементов методом (ICP OES)	Стационарный массовый эмиссионно-спектроскопический методом индуктивно-связанной плазмы (ICP OES)	Стационарный. Прибор «Элан»	Наряду с ICP OES можно использовать нейтронно-активационный анализ широкого комплекса элементов (410-ЯФ [8])

Воды поверхностные, грунтовые (в том числе вода атмосферных осадков) независимо от специфики регионов	Концентрация нитрит-иона	Колориметрическое определение с реактивом Грисса	Химический анализ полевой «Вода питьевая», методы анализа Госкомитета по стандартам. Москва, 1990	Потенциометрический – метод ион-селективных электродов
	Концентрация нитрат-иона	Колориметрическое определение с реактивом Несслера	То же	То же
	Концентрация аммоний-иона	Колориметрическое определение	"	"
	Концентрация железа	Колориметрическое определение с $\alpha$ - $\alpha$ -дипиридиллом	"	"
Воды поверхностные, грунтовые (в том числе вода атмосферных осадков) в зависимости от специфики региона	Концентрация фтора	Колориметрическое определение с циркон-ализариновым лаком	"	"
	Сумма нефтепродуктов	Методом газовой хроматографии, инструкция НСАМ 293-Г	Хроматограф «Цвет-500»	–
	Сумма фенолов СПАВ	То же, НСАМ 452-ХГ	То же	–
	Превалирующие пестициды (ПХНБ, ГХЦГ, ГХ, кельтан, ДДТ и его метаболиты и др.)	Определение с акриловым желтым Определение стойких хлорорганических пестицидов методом газовой хроматографии, инструкция НСАМ, 471-Г	«Флюорат» М 01-03 «Цвет-500»	–

Приведем пример рекомендуемого АК для детальных многоцелевых картировочных работ района добычи редкометалльных руд, связанных с грейзенами, развитыми в пределах апикальной части гранитного массива.

Комплекс изучаемых составляющих ОС: скальные породы, почвы (горизонты А и С) и подпочвенные рыхлые отложения, донные отложения, природные поверхностные и подземные (все эксплуатируемые горизонты) воды, техногенные воды, снежный покров (в том числе взвесь), дождевые осадки (на фоне и в пределах промзоны), растительный покров, при необходимости приземной слой атмосферы.

*Общие ГП* – комплексный показатель химических элементов, определяемый ПКСА в коренных породах, рыхлых и донных отложениях, почвах, растительном покрове, снежной взвеси; *макрокомпоненты вод*, определяемые общим анализом (в том числе неустойчивые –  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$  св., а также исходя из экономической эффективности – кальций и общая жесткость – в полевой лаборатории), рН и Eh потенциометром на точке опробования, *комплексный показатель химических элементов для воды*, определяемый из подкисленной пробы (объем 100 мл) методом индуктивно связанной плазмы,  $\Sigma$  тяжелых металлов дитизионом.

*Групповые ГП* – комплексный показатель химических элементов (ПКСА) в коренных породах, рыхлых и донных отложениях, почвах, растительном покрове, снежной взвеси, определяемый в пределах геохимических аномалий методом индуктивно связанной плазмы; для вод – F, Fe, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Σ нефтепродуктов.

*Специальные ГП* – подвижные формы рудных и токсичных элементов в почвах, рыхлых и донных отложениях, в растительном покрове.

### Литература

1. Венцель Е.С. Теория вероятностей. – М.: Наука, 1969, 576 с.
2. Вода питьевая. // Методы анализа. – М.: 1991.
3. Карасев Б.Н. Связь между энтропией и распределением вероятностей. // Химическая термодинамика и термохимия. – М.: 1979.
4. Карасев Б.Н. Широкие распределения. // Природа, № 11, 1995.
5. Колотов Б.А. Гидрогеохимия рудных месторождений. – М.: Недра, 1992.
6. Колотов Б.А. Информационные меры как основа создания рациональной методики гидрогеохимических поисков. – М.: ВСЕГИНГЕО, 1973.
7. Колотов Б.А., Мелькановицкая С.Г. и др. Методические рекомендации по гидрогеохимическим работам масштабов 1:1 000 000 и 1:200 000, проводимым при многоцелевом геохимическом картировании. – М.: ИМГРЭ, 2001.
8. Нормативно-методическая документация по аналитическим, минералогическим и технологическим исследованиям. Справочник. – М.: ВИМС, 1999.
9. Нормативно-методическая документация по аналитическим, минералогическим и технологическим исследованиям (дополнение). Справочник. – М.: ВИМС, 2000.
10. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1968.
11. Соколовский Ю.А. Экономические проблемы геологоразведочных работ. – Новосибирск: 1974, 116 с.
12. Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1:1000000. – М.: ИМГРЭ, 1999.
13. Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1:200000. – М.: ИМГРЭ, 2000.
14. Яглом А.М., Яглом Н.М. Вероятность и информация. – М.: Наука, 1973, 512 с.

Б.А. Колотов, С.Н. Волков, Л.И. Кашина

### **ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛЕВЫХ ЛАБОРАТОРИЙ И ПРИБОРОВ ДЛЯ КАРТИРОВОЧНЫХ И СЪЕМОЧНЫХ РАБОТ В УСЛОВИЯХ РОССИИ**

*ИМГРЭ, Москва*

Использование полевых лабораторий и приборов (а не только отбор проб), повышение культуры полевых исследований, насыщение полевых работ полевыми малогабаритными, транспортабельными приборами, позволяющими получать данные опробования непосредственно в поле имеют значительные преимущества перед обычным вариантом отбора проб в емкости и доставки их в стационарные лаборатории. Эти преимущества состоят: во-первых, в экспрессности анализа и оперативной интерпретации данных, во-вторых, в более высоком качестве анализа, ибо простаивание пробы приводит к протеканию процессов, искажающих определение многих геохимических параметров. В конечном счете в условиях России все это приводит к резкому увеличению экономической эффективности.

Российские традиции геологической службы более чем где-либо в мире требуют наиболее творческого отношения к полевым работам. Результаты исследований прежде всего зависят от того, где и как взята проба, насколько оперативно получены результаты. Вспомним наших российских классиков геологических, почвенных, географических исследований – В.И.Вернадского, А.Е.Ферсмана, В.И.Обручева, В.В.Докучаева, Д.С.Коржинского – все они основную часть исследований проводили в поле, формировали культуру полевых исследований, добивались оперативности получения данных, а вместе с тем и роста эффективности исследований. В настоящее время полевые исследования свелись в примитивный отбор проб и их транспортировку, анализ в стационаре и лишь затем в камеральный период – интерпретацию и анализ полученных данных. Тогда как геологические данные во многом ценны именно своей оперативностью, не говоря уже о том, что пробы во времени часто претерпевают необратимые изменения. Россия возрождается и нам необходимо поднимать культуру и уровень полевых исследований, что ведет одновременно к резкому увеличению экономической эффективности геологических исследований в целом.

Для натурных исследований, связанных со съемочными или общекартировочными работами важными для методики является несколько моментов, определяющих эффективность проведения работ:

- оперативность получения результатов исследований;
- исключение по возможности транспортировки проб, ибо: во-первых, в пробах до проведения анализа чаще всего происходят процессы, искажающие данные опробования (некоторые исследования, например, определения рН, Eh и др.) можно делать только на месте отбора пробы); во-вторых, сам процесс транспортировки – одна из самых дорогих статей исследований;

– для натуральных исследований весьма часто достаточен лишь контрастный сигнал, получаемый с высокой чувствительностью и воспроизводимостью о том, что данный параметр находится в известных пределах. Исходя из этого, использование полуколичественных или приближенно-количественных методов вполне приемлемо, хотя это не исключает применение новых количественных методов при высокой их экономической эффективности;

– необходимость обеспечения низкой стоимости работ.

В условиях российской действительности перечисленным требованиям безусловно удовлетворяет широкое использование полевых и маршрутных лабораторий, переносных приборов, для получения результатов непосредственно на точке опробования или в полевом лагере (как, например, потенциометров, кондуктометров, ион-селективных электродов и т.д.).

Очевидно, что многие важные данные можно получать непосредственно в поле. Почему полевые анализы возможны и эффективны?

Благодаря многочисленным процессам, формирующим геохимические характеристики субстрата того или иного компонента природной среды, практически никогда не существует линейной зависимости между концентрацией элемента в породе, руде или загрязнителе и его концентрацией (а тем более разных форм его) в почве, воде, донных илах и т.д. – мешают многочисленные процессы формирования среды миграции. Высокие концентрации загрязнителя могут экранироваться процессами среды, в результате чего мы обнаруживаем лишь слабые сигналы и наоборот высокоаномальные проявления могут явиться результатом высокого сорбционного накопления компонента, что приводит к ошибочным выводам, например, в расчетах прогнозных запасов полезного ископаемого. Другими словами, геохимические характеристики имеют значительный разброс относительно первопричины своего появления. Поэтому для выводов и особенно классификаций чаще используются не конкретные концентрации, а интервалы концентраций (обычно 3–7) или, что то же – части тренда.

При натуральных исследованиях главными характеристиками анализов является их достаточная чувствительность и воспроизводимость.

До сих пор геохимики чаще всего пользуются аномальным проявлением той или иной характеристики *как сигналом* о том, что происходит *интересующий их процесс* и чем контрастнее этот сигнал, тем лучше.

Например, в условиях пресных вод расчлененных районов с пониженным фоном растворенных компонентов с помощью экспрессных анализов воды непосредственно в поле легко прослеживается любая металлоносная структура, руды которой подвержены хотя бы незначительным процессам окисления сульфидов. А это наиболее распространенный случай. На рисунке приведен пример трассировки протяженной оловоносной структуры на основе полевых анализов воды, в пределах которой открыто месторождение Лучистое, несколько рудопоявлений и есть перспективы дальнейших открытий. В 70–80-х годах в пределах Сихотэ-Алинской горной системы подобными поисково-съёмочными работами с применением

геохимической полевой лаборатории в комплексе со шлиховым (первичный анализ шлихов частично производился в поле) и донным опробованием было охвачено более 70 тыс. км<sup>2</sup> территорий. При этом были прослежены протяженные оловоносные, полиметаллические и редкометалльные зоны, открыто несколько месторождений и десятки крупных перспективных рудопроявлений.

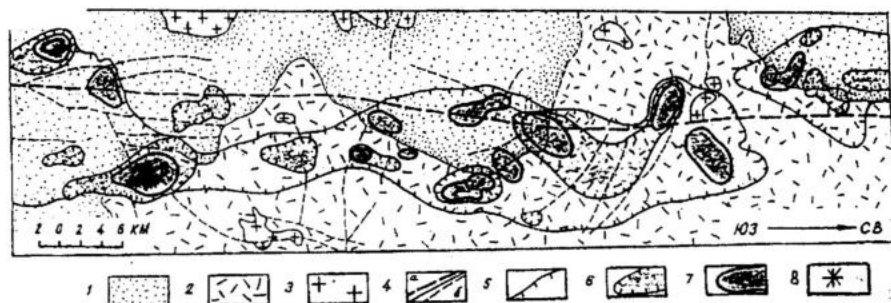


Рис. Прослеживание оловоносной структуры по результатам гидрогеохимических поисков (комплекс цинка и сульфат-иона). Дальний Восток.

1 – мезозойская осадочная толща, 2 – эффузивная толща, 3 – гранитоиды, 4 – региональные и местные разломные структуры. Гидрогеохимические аномалии комплекса цинка и сульфат-иона разной контрастности: 5 – слабой, 6 – средней, 7 – высокой. 8 – рудное месторождение Лучистое, открытое в пределах гидрогеохимической аномалии.

Весьма эффективна непосредственно в поле слабо кислотная вытяжка из донных отложений, растительного покрова с последующим определением в ней метастабильных форм тяжелых металлов, позволяющая тут же оконтуривать ореолы рассеяния рудных тел или участки загрязнения и оперативно проводить более детальные исследования. Особенно важно получение параметров, без которых невозможно правильная интерпретация результатов исследований. Это касается, прежде всего, фундаментальных параметров среды, в которой мигрирует химический элемент – показатели кислотно-щелочного равновесия и окислительно-восстановительного потенциала природных и загрязненных вод, атмосферных осадков, паст горных пород и техногенных образований (техногенных илов, например). В настоящее время, с появлением приборов для массовых полевых анализов перспективы получения оперативной информации быстро повышаются.

В полевых условиях необходимо и эффективно проведение химических, минералогических анализов, исследований с помощью приборов – потенциометров, фотоколориметров, ион-селективных электродов и т.д. Некоторые параметры вне поля изучаться вообще не могут – pH, Eh, неустойчивые компоненты в водах, часто подвижные формы миграции почв, рыхлых отложений и растительности.

Например, нами при проведении комплекса исследований работ был апробирован высоко информативный оперативный подход к оценке геохи-

мической обстановки картируемой территории, определяющей по сути всю эколого-геохимическую обстановку на этой территории и являющейся основой для правильной интерпретации всех данных, получаемых при картировании. Суть подхода заключается в опережающем экспресс-картировании геохимических обстановок среды миграции химических элементов и основных параметров химического состава природных и техногенных растворов, определяемых непосредственно на точке опробования.

Таким образом, заранее можно получить информацию, позволяющую:

- устанавливать распространение, тип и структуру геохимических барьеров;
- выявлять геохимически контрастные обстановки, определяющие характер миграционной подвижности и тип преобладающих форм миграции токсичных элементов;
- определять существующие в реальной среде природных и техногенно-измененных ландшафтов тенденции токсификации водной среды;
- устанавливать участки техногенного и природного минералообразования на геохимических барьерах;
- обнаруживать аномалии минерализации водной среды, связанные с техногенным воздействием;
- определять загрязненность природных вод, заранее предполагая охранные мероприятия для вод хозяйственно-питьевого назначения;
- выявлять участки эвтрофикации водоемов.

Получаемая при реализации такого подхода информация является оперативной и позволяет существенно сократить объемы детальных полевых эколого-геохимических исследований без ухудшения качества конечного результата. Более того, знание *геохимической специфики окружающей среды не в лабораторных условиях, а in situ* позволяет сосредоточить внимание геохимиков на изучение потенциально опасных в экологическом отношении участков, что обычно упускается при проведении полевых исследований. Таким образом, внедрение оперативного метода в повседневную практику позволит перераспределить объемы финансирования эколого-геохимических работ в направлении увеличения эффективности выявления действительно опасных экологических ситуаций и прогноза их развития.

Кроме того, использование этого метода позволяет обнаруживать и новые явления техногенного геохимического воздействия различных объектов на окружающую среду. Например, при исследовании зоны влияния шламохранилища в Вишневогорске впервые были обнаружены участки фотовосстановительной слабощелочной среды в поверхностном водотоке в зоне взаимодействия водной массы с донными осадками (таблица). При этом в сильно прогреваемом водотоке наблюдалось уникальное явление *геохимической инверсии*, когда в приповерхностном слое среда оказывалась более восстановительной, чем в придонном. Образующая под воздействием солнечного света оранжевая хлопьевидная масса представляла собой один из неидентифицированных техногенных минералов.

Таблица

**Геохимическое разнообразие обстановок среды миграции элементов при техногенезе Вишневогорского щелочного массива**

Тип миграционной среды	Условия циркуляции водной массы	Изменчивость геохимических параметров миграционной среды				Тип обстановки по А.И.Перельману
		pH от - до	Eh, мв от - до	T, °C от - до	δ, мс от - до	
Родниковый сток зоны нисходящей циркуляции	Естественные	7,04-7,67	+(194-283)	5,1-9,3	146-294	Нейтральная окислительная Тот же
	В пределах Вишневогорска	7,41-7,45	+(129-229)	6,8-7,7	27-326	
	Из-под отвалов горных пород	6,92-7,96	+(223-258)	15,6-20,1	453-557	Нейтрально-слабощелочная, окислительная
Подземные воды зоны восходящей циркуляции	Естественные	6,91-7,26	+(104-116)	6,6-7,6	346-497	Нейтральная глеевая
Сезонные водоемы, приповерхностный слой	Приотвальные	7,95-8,99	+(112-138)	16,1-18,2	297-548	Щелочная, слабоокислительная
Сезонные водоемы, придонный слой	Приотвальные	9,31-9,51	-(112-357)	16,1	548	Щелочная и сильнощелочная, глубоко восстановительная
Поверхностные водотоки	Вне зоны влияния отвалов пород	7,71-7,78	+(186-198)	8,5-13,7	315-340	Слабощелочная, окислительная
	Приотвальные	7,79-7,89	+(181-198)	14,9	485-489	Тот же
Озера	Естественные	7,59-8,16	+(171-219)	16,4-18,8	181-274	"
	Естественные в зоне развития эвтрофирования	8,69-8,71	+(174-182)	16,7	264	Щелочная, слабоокислительная
	В зоне воздействия отвалов	7,47-7,91	+(128-166)	14,5-18,8	260-642	Нейтрально-щелочная, слабоокислительная
	В зоне воздействия шламонакопителя	7,44-7,67	+(179-205)	16,2	682-703	Нейтральная окислительная
Затопленные карьеры и штольни	Зона горизонтальной циркуляции	8,35-8,49	+(163-178)	19,8-20,3	198-610	Щелочная, слабоокислительная
Сточные воды шламонакопителя	Технологический сброс (пульпа)	8,67-8,71	+(104-107)	19,4	540	Тот же
	Приповерхностные после отстоя	8,14-8,21	+(101-112)	15,2-17,4	548-570	"
	Придонные после отстоя	8,18-8,21	+(58-81)	17,4	565	Щелочная, глеевая
Дождевые осадки	-	5,53-6,51	+(231-330)	10,2-15,2	2,0-5,0	Слабокислые, окислительные
Иловые воды донных осадков	Осаждение из природных озер	7,75-8,11	+(131-169)	16,1-16,2	182	Слабощелочная, окислительная
	Осаждение из сточных вод	7,92-7,93	-(133-220)	-	-	Слабощелочная, глубоко восстановительная
	Осаждение в приотвальных водоемах	9,02-9,11	-(53-216)	17,4	-	Щелочная, восстановительная
	Осаждение в водотоках в зоне воздействия шламонакопителя	7,85-7,89	-(10-89)	17,1	579	Слабощелочная, восстановительная

Важнейшим выводом данной работы является установление факта *биогеохимической инвазии*: в зоне воздействия щелочных отвалов горных пород спонтанным образом развиваются биогеоценозы, нетипичные для кислых и слабокислых ландшафтов Урала. Это означает, что происходит смена менее благоприятной для развития биоценозов слабокислой обстановки на более благоприятную – нейтрально-слабощелочную за счет дополнительного поступления в ландшафт питательных щелочных и щелочноземельных элементов, а также фосфора. В итоге и происходит активизация фотосинтеза, которая включает механизм роста биологической массы и микробиологического разнообразия.

Наблюдаемая дифференциация растительного покрова частично является положительным фактором щелочно-восстановительного техногенеза в условиях фоновой кислотно-окислительной среды. Вместе с тем подщелачивание водной среды и почвенного покрова выше рН 7,2–7,5 и снижение Eh до значений менее 100 мв ведет к развитию патогенных микроорганизмов, вызывающих различные болезни сельскохозяйственных растений и ухудшение санитарно-эпидемиологической обстановки.

Получение оперативной информации об изменчивости главных геохимических параметров позволило ясно представить всю картину специфики техногенеза объекта исследований. В отличие от техногенеза сульфидных и угольных месторождений *главнейшей закономерностью* эколого-геохимического воздействия объектов добычи полезных ископаемых щелочных и редких щелочно-земельных элементов является *значительное увеличение разнообразия геохимических обстановок среды миграции элементов при общей щелочно-восстановительной тенденции изменения состояния окружающей среды*.

Эта закономерность является общей, из которой следует еще несколько важнейших выводов:

1. Значительное усложнение характера поведения токсичных элементов, таких как Hg, Cd, Pb, Cr и других, так как в нейтрально-щелочной восстановительной бескислородно-бессероводородной обстановке начинают спонтанно реализовываться реакции образования особо токсичных металлоорганических форм.

2. Увеличение поступления в окружающую среду Ca, K и P, что способствует:

- увеличению буферности слабокислых ландшафтов и нейтрализации действия кислоторастворимых форм миграции тяжелых металлов;
- распространению биогеохимической инвазии при преобладающем заселении щелочнолюбивой растительности;
- увеличению поступления питательных веществ в почвы и водоемы, что в свою очередь содействует росту флористического и фаунистического разнообразия среды, а это с одной стороны улучшает состояние трофической цепи, а с другой способствует росту патогенных микроорганизмов растительного и животного происхождения;
- возникновению участков эвтрофирования водоемов в летние периоды.

3. Обнаружение феномена техногенного развития заболоченных участков *со щелочной и восстановительной реакцией среды, редокс-реакции в которой имеют фотохимическую природу.*

Все эти выводы вряд ли можно было получить без определения геохимических обстановок непосредственно в полевых условиях.

Приведем пример конкретной *полевой геохимической лаборатории*, макет и рабочий образец которой разработан в Лаборатории гидрогеохимических методов исследований ИМГРЭ. Образец лаборатории испытан и экономически обчислен. Лаборатория предназначена для ведения эколого-геохимических и прогнозно-поисковых работ в геологических и природоохранных организациях, на рудниках, предприятиях агропрома с целью оперативного получения информации по компонентам химического состава окружающей среды.

Лаборатория может быть использована при гидрогеологических, инженерно-геологических, геоэкологических, эколого-геохимических съемочных работах, поисках рудных месторождений и нефтегазовых структур, природоохранных исследованиях, мелиоративных, агротехнических и других видах работ. Позволяет получить непосредственно на точке методами химического и потенциометрического анализа более 15 характеристик воды и экстракций, в том числе: редокс-потенциал, рН, нитраты, фенолы, общий анализ воды, поверхностно активные вещества, подвижные формы химических элементов, сорбированных рыхлыми отложениями и почвенным покровом и другие характеристики. Рассчитана на 500 комплектов анализов (рабочий сезон). Вес маршрутных футляров – 3–4 кг, запасного футляра-вьючника – 15–17 кг.

Примерная стоимость лаборатории в описанной базовой комплектации составит 80 тыс. руб. Стоимость полевых работ вместе с анализом, включая стоимость лаборатории составит 152 тыс. руб., тогда как только анализ 500 проб полного комплекса определений в стационаре составит более 467 тыс. руб. (в ценах 2000 г.) без полевых работ и транспортировки. Эффективность применения лаборатории очевидна.

Повторим в заключение, что использование полевых исследований (а не только отбор проб), повышение их культуры, насыщение полевых работ полевыми малогабаритными, транспортабельными приборами, позволяющими получать данные опробования непосредственно в поле, имеют значительные преимущества перед обычным вариантом отбора проб в емкости и доставки их в стационарные лаборатории. Эти преимущества состоят: во-первых, в экспрессности анализа и оперативной интерпретации данных, во-вторых, в более высоком качестве анализа, ибо протставление пробы приводит к протеканию процессов, искажающих определение многих геохимических параметров.

*К. В. Блинов<sup>1</sup>, А. Г. Марченко<sup>2</sup>, С. П. Сергеев<sup>1</sup>*

**ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА  
ДИФфуЗИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ  
С ПЛАЗМЕННЫМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ  
АНАЛИЗОМ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ПЛАТИНОМЕТАЛЬНОЙ  
МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА КОЛЬСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ**

<sup>1</sup>АОЗТ «Теллур СПб», Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный горный институт, Санкт-Петербурга

Цель работ, выполненных на Кольском полуострове на участке горы Генеральской, заключалась в оценке возможностей применения модифицированного метода диффузионного извлечения элементов (МДИ-М) с использованием прецизионного анализа для выявления скрытой на глубине платинометальной минерализации. Метод предназначен для выявления наложенных ореолов рассеяния индикаторных элементов по легкоподвижным формам их нахождения в почвах. Геохимическая съемка методом МДИ-М с экспозиционным помещением специальных элементоприемников в грунт была выполнена на профиле, пересекающем платиноносную зону, где также были проведены электроразведочные работы. Для определения концентраций элементов в элементоприемниках использовался масс-спектрометрический анализ с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на 32 химических элемента: Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir, P, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Te, W, Au, Pb, U, K, V, Mn, Co, Cu, As, Rb, Cd, Sb, Ba, Tl, Bi.

### **Введение**

Метод диффузионного извлечения (МДИ) относится к числу методов, нацеленных на выявление глубокозалегающих или перекрытых наносами залежей полезных ископаемых по их наложенным ореолам рассеяния, формирующимся в результате восходящей миграции индикаторных элементов в подвижных формах нахождения [1, 3]. Существование таких ореолов доказано многочисленными результатами поисковых работ; созданы физико-математические модели наложенных ореолов восходящей миграции (струйных ореолов рассеяния), в которых ведущая роль отводится направленной вверх конвективной или квазиконвективной составляющей массопереноса, что позволяет объяснить значительную вытянутость геохимических ореолов в вертикальном направлении от глубокозалегающих источников [2, 6, 8, 10]. МДИ относится к группе геоэлектрохимических методов и предназначен для выявления наложенных ореолов по легкоподвижным формам нахождения элементов в почвах: собственно подвижным (ионным формам нахождения элементов в почвенной влаге) и слабозакрепленным (сорбированным почвой) [2, 3].

Цель выполненных на Кольском полуострове работ заключалась в оценке возможностей применения модифицированного метода диффузионного извлечения (МДИ-М) для обнаружения скрытой на глубине платинометальной минерализации и для оценки природы (вещественного состава

ва) электроразведочных аномалий, выявляемых при поисках малосульфидного платинометалльного оруденения.

### ***Краткая геологическая характеристика участка работ и платинометалльной минерализации***

Работы выполнялись в Печенгском рудном районе Кольского полуострова на участке горы Генеральской, где еще в 70-х годах XX века была выявлена серия горизонтов, обогащенных элементами платиновой группы (ЭПГ), в разрезе интрузивного массива. Раннепротерозойская (около 2,45 млрд. лет) интрузия горы Генеральской (другое название – массив Луостари) прорывает граниты и гнейсы Кольской серии архея. В ее разрезе выделяются верхняя габброноритовая расслоенная серия мощностью около 400 м, средняя ритмично расслоенная (габбронориты, пироксениты, габбро, анортозиты), нижняя габброноритовая и краевая серии. Общая мощность интрузии достигает 1700 м. Платинометалльно-медно-никелевое оруденение локализовано в расслоенной серии и слагает несколько горизонтов мощностью от 1 до 20 м и протяженностью 0,5–1,0 км, пологозалегающих согласно с расслоенностью. В этих горизонтах развита вкрапленная и прожилково-вкрапленная медно-никелевая минерализация с содержаниями никеля и меди 0,3–0,5%, главными сульфидными минералами которой являются пентландит и халькопирит, второстепенными – пирит, маккинавит, виоларит, борнит, миллерит, сфалерит и др. Суммарное содержание ЭПГ составляет 0,5–4,6 г/т при отношении Pd/Pt в пределах 4–15. Исходя из этих характеристик, платинометалльное оруденение относится к малосульфидному типу [4, 7].

Минералы платиновых металлов представлены сперрилитом, холлингвортитом, когульскитом, майченеритом, минералами ряда меренскит-мелонит и др. ЭПГ образуют также твердые растворы в сульфидах и сульфосарсенидах. При этом в породах массива и рудах отмечается высокая положительная корреляция между суммарными содержаниями Cu+Ni, с одной стороны, и ЭПГ, с другой [7].

### ***Методика работ***

Геохимическая съемка методом МДИ-М была проведена на профиле, пересекающем платиноносную зону массива. На участке, в том числе на этом профиле, были также проведены электроразведочные работы методами вызванной поляризации (ВП) и сопротивлений с определением дифференциальной поляризуемости ( $\eta_k$ ) и кажущегося сопротивления ( $\rho_k$ ) с помощью специальной аппаратуры, разработанной в АОЗТ «Теллур-СПб». Методика съемки МДИ-М, как и в традиционном полевом варианте МДИ [1, 10], заключалась в установке на исследуемом профиле специальных элементоприемников в почву с последующим их извлечением и определением содержания легкоподвижных форм химических элементов, нако-

пившихся в элементоприемнике за время экспозиции (1 сутки). В процессе съемки фиксировались ландшафтные условия в точках наблюдений.

Элементоприемник МДИ представляет собой герметически закрытый сосуд из полупроницаемой мембраны, заполненный раствором (150–200 мл). В течение того времени, пока элементоприемник находится в грунте, легкоподвижные формы химических элементов мигрируют из прилегающего пространства внутрь элементоприемника. Обычно в МДИ используется раствор азотной кислоты. При этом проникновение подвижных (главным образом ионных) форм элементов через мембрану происходит за счет диффузии, а для положительных ионов – также и под действием электрического поля двойного электрического слоя мембраны [10]. Таким образом, традиционный вариант МДИ нацелен в первую очередь на определение элементов, способных к миграции в виде простых катионов.

Модификация метода, использованная в наших исследованиях, заключалась в одновременном помещении в почву не одного, а двух элементоприемников на расстоянии 30–40 см друг от друга. Один из элементоприемников был заполнен 1Н раствором  $\text{HNO}_3$ , а другой – дистиллированной водой. Заметим, что в последнем случае влиянием электромиграции можно пренебречь, поэтому преимуществ для проникновения через мембрану катионных форм элементов не создается. Как будет видно из дальнейшего изложения, параллельное использование двух разных элементоприемников позволяет получить дополнительную геохимическую информацию.

Прецизионные определения концентраций 32 химических элементов, накопившихся в растворах элементоприемников (Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir, P, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Te, W, Au, Pb, U, K, V, Mn, Co, Cu, As, Rb, Cd, Sb, Ba, Tl, Bi), выполнялись в лаборатории Всероссийского алюминийево-магниевого института при участии специалистов Центральной лаборатории ГП «Невскгеология» методом масс-спектрометрического анализа с возбуждением элементов в индуктивно связанной плазме (ICP-MS). Было выполнено по 21 определению концентраций 32 химических элементов в элементоприемниках. Кроме того, для оценки надежности данных были выполнены анализы «холостых» проб, т.е. элементоприемников, не закапывавшихся на профиле, а в течение всего времени полевых работ хранившихся во временной полевой лаборатории в г. Никеле и затем, вплоть до начала анализа, вместе с остальными поисковыми пробами.

По результатам ICP-MS анализов была составлена база данных, включающая концентрации элементов и сведения о ландшафтных условиях размещения элементоприемников в грунтах. Данные обрабатывались как с помощью стандартных процедур статистической обработки, так и с использованием специализированных программных средств. При этом применялись параметрические и непараметрические оценки статистических параметров, методы одномерного и многомерного статистического анализа (корреляционный, факторный и др.), а также пересчеты измеренных содержаний в коэффициенты концентрации и комплексные полиэлементные

показатели. Коэффициенты концентрации ( $KK$ ) в точке профиля  $x$  определялись нормированием измеренных содержаний  $C(x)$  на фоновые уровни содержаний, в качестве которых выбирались соответствующие медианные значения ( $C_{me}$ ):

$$KK(x) = C(x) / C_{me}.$$

Комплексные аддитивные показатели вычислялись для выбранных ассоциаций элементов по формуле, аналогичной используемой в экологической геохимии для расчетов суммарных показателей загрязнения:

$$Z_C = \sum KK_i - (m-1),$$

где:  $KK_i$  – коэффициент концентрации  $i$ -го элемента ассоциации,  $m$  – количество элементов, входящих в ассоциацию.

### **Полученные результаты и их интерпретация**

Надежность полученных аналитических данных оценивалась путем сопоставления концентраций элементов в рабочих и «холостых» элементоприемниках (табл. 1). Весьма надежными (++) признаны данные по тем элементам, для которых все полевые концентрации превышали концентрации «холостого» опыта, достаточно надежными (+) – когда холостой опыт показывал результат на уровне минимальных полевых содержаний, ограниченно надежными (+/-) – когда медианные содержания были выше содержаний «холостого» опыта, недостаточно надежными (-) – когда выше результатов «холостого» опыта оказывались только аномально повышенные концентрации элементов на профиле, совершенно ненадежными (---) – когда «холостой» опыт давал результат на уровне максимальных концентраций на профиле или превышал их. Следует, однако, заметить, что нельзя полностью исключить некоторое загрязнение «холостых» проб во время их хранения в г. Никеле, прежде всего за счет интенсивного техногенного загрязнения воздушной среды этого горнопромышленного центра, чем могут объясняться достаточно высокие содержания некоторых элементов в «холостых» опытах.

Сравнение данных поисковой съемки МДИ-М и результатов «холостых» опытов показывает, что вариант с применением элементоприемников, заполненных раствором кислоты, для большинства элементов дает более надежные результаты, чем использование элементоприемников с водой. Однако, в отличие от многих других элементов, для ЭПГ надежность данных по элементоприемникам с кислотой и водой оказалась сопоставимой. Исходя из этого, для дальнейшей обработки данных и анализа распределения концентраций элементов по профилю по ЭПГ использовались данные обоих вариантов МДИ-М, а по другим элементам – только данные по элементоприемникам с кислотой.

Несмотря на низкую надежность результатов по элементоприемникам с водой для ряда элементов, сопоставление средних (медианных) уровней содержания элементов в тех и других элементоприемниках (см. табл. 1) допускает следующую интерпретацию.

Таблица 1

**Надежность аналитических данных и соотношение средних уровней концентраций элементов в элементоприемниках с кислотой и водой**

Химический элемент	Надежность данных		Соотношение средних уровней концентраций в кислоте и воде
	Кислота	Вода	
P	++	+/-	1,85
Ti	++	---	8,74
Cr	++	-	1,70
Fe	++	-	16,0
Ni	++	-	131
Zn	+/-	+/-	14,3
Se	+	+/-	0,55
Mo	-	+/-	0,40
Rh	+	+	0,94
Ag	+	-	0,89
Te	+/-	-	0,99
W	-	-	0,69
Ir	+/-	+	2,63
Au	+/-	---	1,64
Pb	+/-	---	47,9
U	+/-	-	3,54
K	++	-	2,18
V	++	+/-	31,4
Mn	++	+/-	146
Co	++	+/-	91,0
Cu	+/-	-	45,9
As	-	-	1,57
Rb	++	+/-	12,0
Ru	-	-	0,88
Pd	+/-	+/-	1,78
Cd	-	-	2,94
Sb	-	-	2,00
Ba	++	-	224
Os	+	-	0,37
Pt	+	+	0,87
Tl	+	---	2,81
Bi	-	-	1,22

У типичных катионогенных элементов, для которых характерна растворенная миграция в виде положительно заряженных ионов, уровни содержания в кислотном экстракте оказались гораздо выше, чем в водном.

Прежде всего это мигрирующие в форме простых катионов щелочноземельные и щелочные металлы (Ba, Rb, K), а также ряд других металлов, для которых растворенная миграция в виде катионов достаточно распространена, особенно в кислых почвах гумидных северных ландшафтов (Cu, Zn, Ni, Co, Fe, Mn и, возможно Pb, данные по водным экстрактам которого ненадежны). В эту же группу попадают V и, возможно, Ti – элементы, которые могут проявлять как катионогенные, так и анионогенные свойства, но здесь, вероятно, преимущественно мигрируют в виде катионов. Для анионогенных элементов (Se, Te, Mo, W), а также для тех, которые могут мигрировать в водных растворах в нейтральной форме или в составе отрицательно заряженных комплексов (благородные металлы), соотношения концентраций в кислоте и воде оказались близкими к единице или меньшими единицы. Так, например, для платины и палладия допускается гипергенная водная миграция в виде нейтральных молекул и в составе отрицательно заряженных комплексов  $[PtCl_4]^{2-}$  и  $[PdCl_4]^{2-}$  [9], а редкие платиноиды (Os, Ir, Ru, Rh) могут образовывать подвижные карбонильные соединения [5].

Факторный анализ данных, полученных по элементоприемникам с кислотой, позволил выявить три главных фактора и соответствующие им главные ассоциации индикаторных элементов (табл. 2). Графики значений факторов по профилю (см. рисунок) позволяют выделить три главных типа геохимических аномалий разной природы.

Аномалия 1-го фактора на пикете 800 отражает накопление большинства элементов, в том числе редких платиноидов (Ir, Os, Ru) и их возможных геохимических спутников (Se, Te, Ag, Sb, As и др.). Однако природа этой точечной аномалии не вполне ясна. С одной стороны, здесь может находиться проницаемая тектоническая зона, по которой геохимический ореол указанных элементов в подвижных формах нахождения распространяется до поверхности. Однако не менее вероятным представляется, что эта аномалия имеет ландшафтную природу. Дело в том, что как раз на этом пикете расположен переход от полугидроморфных почв края болота к гидроморфным торфяным почвам более глубокого болота, а элементоприемник в этой точке был помещен на глубину около 50 см в граничный слой между влажными минеральными подторфяными отложениями и обводненными торфами. Вполне вероятно, что эта специфическая барьерная среда с непосредственным воздействием органических кислот на минеральную фазу подторфяных отложений резко усилила перевод элементов в подвижную форму и, как следствие, их аномальное поступление в элементоприемник. Поскольку точка с такими ландшафтными условиями на профиле всего лишь одна, вопрос о соотношении геологической и ландшафтной составляющих в формировании этой точечной аномалии остается открытым. Однако в любом случае аномальное концентрирование таких элементов как Ir, Os, Se, Te, Ag, Tl, Sb и As является свидетельством наличия их повышенных концентраций в прилегающих, либо близко залегающих породах, что является положительным моментом с точки зрения косвенной индикации платинометальной минерализации.

**Факторные нагрузки элементов на главные варимаксные факторы**

Химический элемент	Факторы			Химический элемент	Факторы		
	F 1	F 2	F 3		F 1	F 2	F 3
P	0,60			Pt			
Ti		0,96		Pd	0,51		
V		0,70	0,55	Rh			
Mn		0,84		Ru	0,75		
Cr	0,49	0,78		Ir	0,96		
Fe	0,68	0,62		Os	0,93		
Co			0,83	Mo	0,44		-0,54
Ni			0,94	W	0,79		
Cu			0,58	U		0,90	
Zn		0,68	0,59	K	0,80		0,51
Cd			0,65	Rb			0,79
Pb		-0,49		Ba	0,54	0,59	
Se	0,96			As	0,62		
Te	0,78			Tl	0,89		
Ag	0,91			Bi	-0,53	-0,65	
Au				Sb	0,71	0,58	
				Вес фактора	31,6%	19,5%	15,0%

*Примечание.* Нагрузки, не превышающие по абсолютной величине 0,40, в таблице не показаны.

Гораздо большее значение имеют аномалии 2-го и особенно 3-го факторов и отвечающие им ассоциации индикаторных элементов.

Аномалия 2-го фактора расположена на пикетах 0-50 и характеризуется накоплением прежде всего таких элементов как Ti, Mn, V, Cr, Fe, U и Zn. Ассоциация первых пяти элементов свидетельствует о том, что источником аномалии является минерализация оксидного типа (титаномагнетитовая, возможно с хромитом, марганцевыми минералами и др.), а зоны минерализации такого типа, как правило, отличаются повышенным содержанием ЭПГ. Эта полиэлементная аномалия тяготеет к зоне контакта базитового массива с гранитоидами обрамления (последние, скорее всего, и являются источниками подвижного урана). Минерализация, судя по положению аномалии, может быть проявлена и в приконтактовых измененных гранитах, и в габброноритах, поскольку можно допустить смещение гипергенной аномалии от ее коренного источника на восток вниз по склону.

Аномалии 3-го фактора прежде всего отражают аномальное накопление Co, Ni, Cu, Zn и Cd, т.е. типичных элементов-индикаторов сульфидной медно-никелевой минерализации, с горизонтами которой здесь как раз и связана платинометаллическая минерализация. Максимумы аномалий расположены на пикетах 500 и 100-150, что соответствует выходам на

поверхность проницаемых приразломных зон, ограничивающих по краям, с запада и востока, заключенный между ними главный платиноносный блок. Еще более четко эти краевые аномалии выделяются по суммарному показателю накопления Ni, Cu, Co, Zn и Cd. Аналогичные аномалии над краями главного рудного блока, над проницаемыми зонами или вблизи них, хотя и с некоторым смещением, демонстрируют платина и палладий по их суммарному показателю накопления, вычисленному по коэффициентам концентрации этих металлов в элементоприемниках обоих типов, что дает более представительную поисковую информацию.

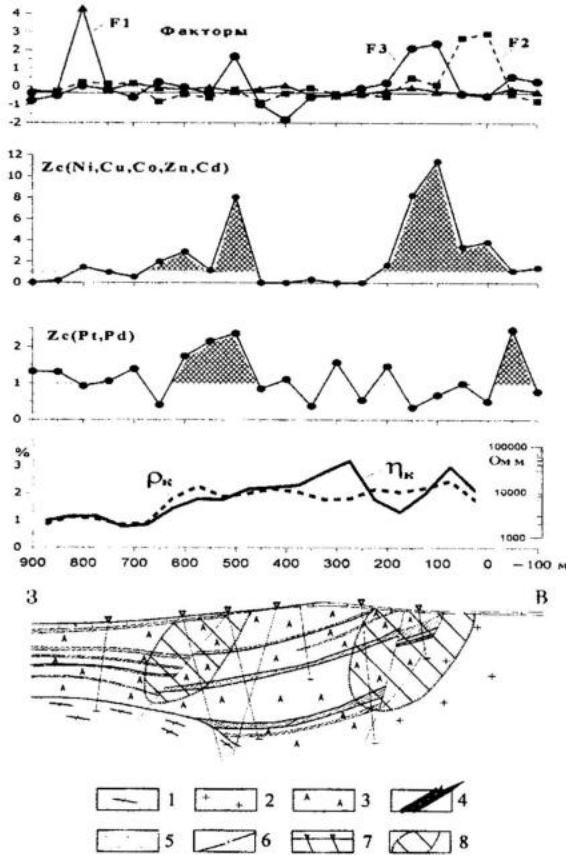


Рис. Графики результативных геохимических и электроразведочных показателей по профилю на участке горы Генеральской.

Геохимические показатели по данным МДИ-М: F1, F2, F3 – значения первых трех факторов,  $Z_C$  – показатели суммарного накопления ассоциаций элементов; электроразведочные показатели:  $\eta_k$  – дифференциальная поляризуемость,  $\rho_k$  – кажущееся сопротивление.

Геологические условные обозначения: 1 – мигматиты и гранито-гнейсы; 2 – плагио-микроклиновые граниты; 3 – габбронориты; 4 – горизонты с сульфидной вкрапленностью, вмещающие платинометалльную минерализацию; 5 – рыхлые отложения; 6 – главные разломы; 7 – скважины; 8 – предполагаемое по результатам работ МДИ-М положение главных субвертикальных геохимических ореолов в коренных породах.

Заметим, что краевые аномалии медно-никелевой и платино-палладиевой природы являются краевыми для электроразведочных аномалий  $\rho_k$  и  $\eta_k$ , которые являются аномалиями сплошного (центрального) типа и выделяют главный рудоносный блок (см. рисунок). Как известно из опыта применения геоэлектрoхимических методов [2, 10], краевое положение аномалий МДИ и других геоэлектрoхимических методов (так называемые аномалии типа «заячьих ушей») как раз является типичным в случае скрытых на глубине пологозалегающих объектов (как рудных, так и нефтегазовых). Как видим, данные электроразведки и МДИ-М взаимно увязываются, при этом элементный состав геохимических аномалий, в котором присутствуют платина и палладий, указывает на платиноносность горизонтов вкрапленной сульфидной минерализации в габброноритах.

Западный блок, расположенный левее разлома, подходящего к поверхности на пикете 500, по геологическим данным также вмещает потенциально платиноносные тела, которые, однако, характеризуются еще более пологим залеганием. Последнее затрудняет формирование надрудных ореолов восходящей миграции. Кроме того, электроразведочные аномалии здесь затухают. Все это говорит о меньшей продуктивности этого блока по сравнению с главным платиноносным. Тем не менее, наличие аномалии МДИ-М на пикете 800 с повышенными концентрациями редких платиноидов (Ru, Ir, Os) все же не позволяет совсем сбросить со счетов перспективы этого блока на платинометалльную минерализацию.

### **Выводы**

Проведенные работы с выделением геохимических аномалий легкоподвижных форм нахождения элементов, в том числе благородных металлов, показали, что аномалии МДИ-М позволяют приблизительно определить положение глубокозалегающих источников геохимических ореолов, а также оценить элементный состав искомым минерализованных зон и, следовательно, тип минерализации и степень ее перспективности на содержание платиновых металлов. Использование МДИ-М в комплексе с электроразведкой при поисках платинометалльных объектов увеличивает информативность поисковых работ. Применение двух типов элементоприемников в МДИ-М повышает представительность определения миграционно-способных форм нахождения металлов платиновой группы. Вместе с тем опытно-методические работы по оптимизации методики поисков платинометалльных месторождений геохимическими методами по легкоподвижным формам нахождения элементов целесообразно продолжить для решения ряда остающихся проблем: совершенствования способов учета влияния ландшафтных условий на результаты, повышения точности и чувствительности анализа, оптимизации способов экстрагирования элементов для увеличения контрастности индикаторных аномалий, выработки наиболее информативных приемов обработки и интерпретации данных.

## Литература

1. Алексеев С.Г., Духанин А.С. Диффузионное извлечение подвижных форм нахождения металлов для поисков скрытого оруденения. // Геохимические методы и научно-технический прогресс в геологическом изучении недр. – М.: Наука, 1989, с. 174–178.
2. Алексеев С.Г., Вешев С.А., Ворошилов Н.А. и др. Геоэлектрoхимические технологии прогноза и поисков рудных и нефтяных объектов. // Прикладная геохимия. Выпуск 3. Прогноз и поиски. – М.: ИМГРЭ, 2002, с. 365–382.
3. Виноградова И.В., Виноградов В.Н. Новые перспективные геохимические методы поисков и оценки глубокозалегающих месторождений полезных ископаемых. // Прикладная геохимия. Выпуск 3. Прогноз и поиски. – М.: ИМГРЭ, 2002, с. 343–364.
4. Додин Д.А., Чернышов Н.М., Яцкевич Б.А. Платинометальные месторождения России. – СПб.: Наука, 2000, 755 с.
5. Лазаренков В.Г., Марченко А.Г., Таловина И.В. Геохимия платиновых элементов. – СПб.: изд. СПбГГИ, 1996, 93 с.
6. Марченко А.Г. Физико-математические модели надрудных наложенных ореолов рассеяния. // Прогнозно-поисковая геохимия на рубеже XXI века. – М.: ИМГРЭ, 1998, с. 83–86.
7. Платиноносность расслоенного интрузива горы Генеральской (Кольский полуостров). / Т.Л. Гроховская, Е.В. Шарков, В.Ф. Смолькин и др. // Платина России: Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов в XXI веке. Том III. – М.: ЗАО «Геонформмарк», 1999, с. 153–161.
8. Путиков О.Ф., Духанин А.С., Машьянов Н.Р. К обоснованию физико-математической модели струйных ореолов рассеяния. // Российский геофизический журнал, 1994, № 2, с. 5–10.
9. Fuchs W.A., Rose A.W. The geochemical behavior of platinum and palladium in the weathering cycle in the Stillwater Complex, Montana. // Economic Geology, 1974, vol. 69, p. 332–346.
10. Putikov O.F., Wen B. Geoelectrochemistry and stream dispersion. // Handbook of exploration geochemistry, vol. 7: Geochemical remote sensing of the subsurface. – Amsterdam, Elsevier, 2000, p. 17–79.

*Б.Ф.Горбачев, А.В.Корнилов, В.М.Гонюх,  
Ф.М.Булатов, В.В.Власов, Е.Н.Шляпкина*

**ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ, РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ  
И ГАММАРЕЗОНАНСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ИЗВЕСТКОВИСТЫХ ГЛИН С ЦЕЛЬЮ ОПТИМИЗАЦИИ  
ОБЖИГА ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

*ЦНИИгеолнеруд, Казань, Россия*

С целью оптимизации режима обжига (для устранения деформационных явлений) и изучения природы светлой окраски облицовочных керамических плиток из известковистых глин применялись рентгенографический, фазовый, дифференциальный термический и термогравиметрический анализы и гаммарезонансная спектроскопия. Постепенное исчезновение красновато-бурых оттенков в цветовой гамме продуктов обжига глинисто-карбонатных пород по мере увеличения в последних содержания  $\text{CaCO}_3$  может быть обусловлено двумя причинами: низкая стартовая концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в исходных породах, в связи с чем в продуктах обжига снижается содержание гематита; формирование структур волластонита и геленита, в которых ионы  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в качестве изоморфной примеси, что существенно ослабляет их хроморфизм. Деформация изделий, по-видимому, связана с резкой сменой процесса диссоциации кальцита (эндоэффект при 845–860°C) процессом формирования новых кристаллических фаз – волластонита и геленита (экзоэффект с максимумом при 870°C). Для устранения этого явления рекомендуются два способа: применение химических добавок и создание при обжиге изотермических пауз при температурах 780–790°C и 850–860°C. На основе полученных результатов исследований были выбраны лучшие составы шихт для формирования керамических плиток и оптимальный режим их обжига.

В производстве облицовочных керамических изделий доминирует тенденция к широкому привлечению более распространенных и, следовательно, более дешевых глинистых пород, не содержащих или содержащих мало каолинита. К такому сырью следует относить и известковистые глины, в которых карбонатная составляющая равномерно распределена в глинистой массе. В Республике Татарстан подобные глины слагают оксфордский и кимериджский ярусы верхней юры в правобережье р. Волги в окрестностях г. Тетюши и на прилегающей территории Республики Чувашия. Начиная с 1994 г. известковистые глины верхней юры являются объектом нашего пристального изучения для использования их в производстве светлоокрашенных керамической плитки и облицовочного кирпича. В результате было выявлено и предварительно оценено Максимковское месторождение глин, в составе которых содержание кальцита варьирует от 0,2 до 49,2%, в то время как химический и минеральный составы собственно глинистого компонента остаются относительно стабильными. Ниже приведен химический состав групповых проб, %:  $\text{SiO}_2$  – 34,74–62,54;  $\text{TiO}_2$  – 0,53–0,82;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10,85–15,22;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,41–6,07;  $\text{FeO}$  – 0,26–0,61;  $\text{MnO}$  – 0,08–0,11;  $\text{CaO}$  – 2,42–22,44;  $\text{MgO}$  – 1,40–1,78;  $\text{Na}_2\text{O}$  –

0,26–0,51;  $K_2O$  – 1,76–2,36;  $P_2O_5$  – 0,10–0,22;  $SO_3$ общ. – 0,05–1,02; п.п.п. – 7,78–22,85.;  $SiO_2$  кварц – 9,04–23,20. Глинистая составляющая известковистых глин имеет следующий минеральный состав: смешанно-слоистые минералы – 52–83%, гидрослюда – 8–24%, каолинит – 9–24%, с варьирующей примесью кварца, реже полевого шпата.

Минеральный состав глинистого сырья принят одним из главных показателей, определяющих особенности структурообразования и свойств керамики. При этом различные сочетания ведущих глинистых минералов: каолинита, гидрослюда, монтмориллонита, смешаннослоистых минералов, хлорита оказывают кардинальное влияние на технологические свойства глин. Формовочные, сушильные и физико-механические свойства керамических изделий, изученные на примере модельных минеральных смесей с применением симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента, показали четкую зависимость от минерального состава глинистого сырья [4]. Получение высококачественных изделий достижимо при соотношении каолинит: гидрослюда + монтмориллонит, равном 3,5:6,5. В исследуемых известковистых полиминеральных глинах это соотношение отличается от приведенных выше значений, поэтому целесообразна добавка каолинитовых пластичных глин, присутствие которых повысит содержание в шихте  $Al_2O_3$  до соотношения с  $RO$ , близким 1 [3]. Гидрослюда и монтмориллонит (а также смешаннослоистые минералы), преобладающие в составе масс, определяют их повышенные воздушную и общую усадку, прочность при сжатии и изгибе после сушки и обжига, минимальное водопоглощение. С увеличением содержания каолинита водопоглощение увеличивается, прочность снижается, поскольку формируется высокопористая структура с порами размером 0,09–0,9 мкм.

Присутствие карбоната кальция в составе глинистого сырья не может не повлиять на свойства керамики и ее фазовый состав. Положительный эффект его присутствия – уменьшение усадки и светлый цвет черепка. Однако имеется и отрицательное последствие: повышение водопоглощения до 20% и более. Тем не менее, имеются примеры направленного введения добавок карбонатных пород в керамические массы, используемые для производства облицовочной плитки [7].

Кроме того, использование известковистых глин делает возможным применение энергосберегающей технологии производства керамических изделий, поскольку не требуют обжига при температуре свыше 1050°C. Как показали исследования, независимо проведенные в Новочеркасском техническом университете, подобные же результаты могут быть получены и при составлении глинистых масс путем введения в легкоплавкую глину 20–30% карбоната кальция в виде мела и известняка. При этом оказалось возможным снизить температуру обжига до 920–950°C в процессе преимущественно твердофазового спекания при соотношении  $RO/R_2O$ , составляющем 4–7.

При введении до 10% плавней в виде нефелина или стеклобоя при температуре обжига 1050–1070°C изделия формируются в процессе жидкофазового спекания.

В отличие от охарактеризованной выше технологии, светложгущееся карбонатно-глинистое сырье Максимковского месторождения уже имеет изначальное содержание  $\text{CaCO}_3$  (от 20 до 40%) и требует только незначительной подшихтовки для доведения его до оптимального уровня –  $28 \pm 3\%$ .

Поскольку карбонатно-глинистые породы оксфорд-кимериджа представляют собой природную тонкую однородную смесь карбонатного и алюмосиликатного материалов, при термических воздействиях обеспечивается интенсивное их взаимодействие. Температура обжига при твердофазном процессе формирования керамики не должна превышать  $1050^\circ\text{C}$ , так как при температуре  $1100^\circ\text{C}$  уже наблюдаются следы плавления. При содержании в породе 20–30% кальцита образуется черепок светлой окраски (светло-серая, желтоватая или светло-желтая). Однако, если из этих пород удалить кальцит обработкой 5%  $\text{HCl}$ , а затем нерастворимый глинистый остаток отпрессовать и обжечь при температуре  $1050^\circ\text{C}$ , то получаем обычный темно-красный черепок. Этот несложный эксперимент указывает на решающую роль присутствия значительной доли карбоната кальция в формировании светлой окраски керамики. В зависимости от содержания  $\text{CaCO}_3$  образцы обожженных пород имеют следующий цвет: 15–20% – темно-розовый, 20–25% – светло-розовый, 25–30% – светло-желтый, иногда с розоватым оттенком, 30–35% – желтовато-серый, 35–40% – светло-серый, 40–45% – серовато-белый. Изменение содержания  $\text{CaCO}_3$  на 3% не вызывает существенного изменения цвета.

Поскольку содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в исходном материале достаточно высокое – 5–6%, природа светлой окраски получающейся керамики требует объяснения. Для этого были использованы гамма-резонансная (ГР) спектроскопия и рентгенографический фазовый анализ. Были изучены образцы (№ 1, 2, 3) известковистых глин из продуктивной толщи Максимковского месторождения с различным содержанием в них глинистой и карбонатной (2,3; 16,5 и 50,0%) фаз, а также продукты их обжига при температуре  $1050^\circ\text{C}$ .

Анализ ГР-спектров исходных образцов известковистых глин показал, что железо в них присутствует в виде оксидов (II) и (III), при этом ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  занимают октаэдрические позиции в структуре глинистых минералов. Валовое содержание ионов железа в исследованных образцах приблизительно постоянное, за исключением образца с наибольшим содержанием карбонатной фазы, где оно в два раза меньше, чем в прочих (табл. 1). Анализ ГР-спектров продуктов обжига (при температуре  $1050^\circ\text{C}$ ) позволяет зафиксировать следующие структурные изменения (табл. 2).

На спектре образца с наименьшим содержанием  $\text{CaCO}_3$  (обр. 1) появляется сикстет линий, отвечающих ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в гематите ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и уширенный дублет, вызванный присутствием ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической координации, который отнесен к высокотемпературному продукту – Al-Si-шпинелевой фазе (Ш.Ф.) [8] (см. рисунок).

Таблица 1

Валовое содержание ионов железа в известковистых глинах

№ обр.	CaCO <sub>3</sub> , %	Соотношение в глинистой части, %		i — общая железистость, отн.ед.
		Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	
1	2,3	87	13	0,95
2	16,5	100	—	1,05
3	50	80	20	0,55

Таблица 2

Содержание железа в продуктах обжига известковистых глин

№ обр.	CaCO <sub>3</sub> , %	Доля железа, %					Цвет черепка
		гематит	Al-Si-шпин. фаза	волластонит	геленит		
					Fe <sup>3+</sup> , октаэд.	Fe <sup>3+</sup> , тетр.	
1	2,3	50	50				Красный
2	15,5	40		60			Грязно-розовый
3	16,5	35		65			Розовато-кремовый
4	21,8	25		75			Кремовый
5	30	15		85			Желтовато-серый
6	50	10			40	50	Светло-серый

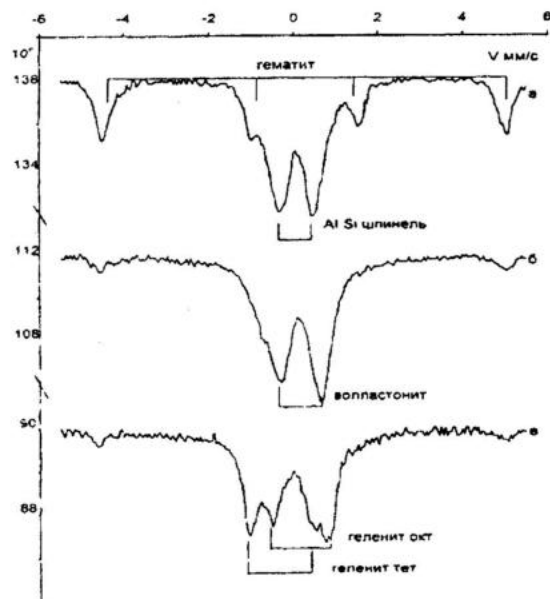


Рис. Гамма-резонансные спектры продуктов обжига с различным содержанием CaCO<sub>3</sub>(%).

а - 2,3; б - 30; в - 50.

С увеличением в образцах карбонатной составляющей (обр. 2–5) ГР-спектры обнаруживают некоторые изменения. Уменьшается дублет ионов  $Fe^{3+}$  гематита и появляется уширенный дублет ионов  $Fe^{3+}$  в октаэдрической координации, но с большим искажением, чем в шпинелевой фазе. Для отнесения этого дублета к конкретной кристаллической структуре следует учитывать, что в результате высокотемпературной обработки из тонкой смеси глинистых минералов и кальцита, содержащей катионы  $Ca^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , твердофазовым синтезом образуются волластонит –  $Ca_3(Si_3O_9)$  и геленит –  $Ca_2Al[(Si,Al)_2O_7]$ . Последнее подтверждается данными рентгеновского анализа, который проводился на рефрактометре ДРОН-4-07 с трубкой К-излучения в режиме шагового сканирования (шаг сканирования –  $0,05^\circ$ , время экспозиции в точке – 1 сек.). Указанные фазы однозначно идентифицируются рентгенографически по наиболее интенсивным ключевым рефлексам: 100 ( $d=0,77$  нм), 200 ( $d=0,383$  нм), 201 ( $d=0,352$  нм), 210 ( $d=0,309$  нм), 220 ( $d=0,298$  нм), 202 ( $d=0,248$  нм), 103 ( $d=0,23$  нм) – для волластонита и 111 ( $d=0,317$  нм), 201 ( $d=0,307$  нм), 211 ( $d=0,285$  нм), 310 ( $d=0,244$  нм), 112, 301 ( $d=0,229$  нм), 312, 411 ( $d=0,1756$  нм) – для геленита [9]. Поскольку октаэдрические позиции обычные для структуры волластонита, то фиксируемый на спектрах дублет, отвечающий ионам  $Fe^{3+}$ , можно связать с присутствием именно этого минерала. Таким образом, часть ионов  $Fe^{3+}$  оказывается связанной в структуре волластонита. Следует отметить особенности ГР-спектра для образца с максимальным содержанием  $CaCO_3$  (обр. 6). В нем зафиксировано наименьшее содержание железа в гематите. Дублет ионов  $Fe^{3+}$  имеет большее квадрупольное расщепление, что свидетельствует о большем искажении позиций этих ионов. Кроме того, появляется дополнительный дублет, параметры которого позволяют связать его с присутствием ионов  $Fe^{3+}$  в тетраэдрической координации [6].

Поскольку в гелените катионы  $Ca^{2+}$  и  $Al^{3+}$  находятся в сильно искаженной восьмерной координации, то первый дублет может быть вызван присутствием ионов  $Fe^{3+}$ , изоморфно замещающих ионы  $Al^{3+}$  в структуре геленита. Второй дублет, свидетельствующий о присутствии ионов  $Fe^{3+}$  в тетраэдрической координации, также может быть отнесен к структуре геленита, где  $Fe^{3+}$  изоморфно замещает ионы  $Al^{3+}$  в кремнекислородных тетраэдрах. Тенденция перераспределения ионов  $Fe^{3+}$  в гелените обусловлена, по-видимому, тем, что ионы  $Fe^{3+}$  восполняют дефицит ионов  $Al^{3+}$  при формировании структуры геленита.

Таким образом, в продуктах обжига карбонатно-глинистых пород железо присутствует в трех основных фазах: гематите, где ионы  $Fe^{3+}$  являются структурообразующим элементом; волластоните, где ионы  $Fe^{3+}$  изоморфно замещают  $Ca^{2+}$  в октаэдрических позициях; гелените, где наблюдается изоморфизм  $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$  в восьмерной и тетраэдрической координациях. Повышенное содержание карбонатной составляющей в исходных глинистых породах обуславливает при обжиге преобладание Са-силикатов в составе керамики.

Обычно за окраску минерала отвечают оптически активные центры в его структуре, которые избирательно поглощают излучение в той или иной области спектра [1,5]. В большинстве породообразующих минералов такими центрами обычно служат ионы элементов группы железа, присутствующие в их структурах либо как видообразующие компоненты, либо как изоморфные примеси (элементы-хромоформы).

В данном случае таким элементом-хромоформом является ион  $Fe^{3+}$ , оказывающий решающее влияние на окраску продуктов обжига посредством двух основных механизмов:

– перенос заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ , которому отвечает максимум поглощения в ближайшей УФ-области, однако длинноволновое крыло этой области поглощения нередко простирается через всю видимую область спектра, обуславливая формирование желтых и бурых окрасок минералов, причем последние тем интенсивнее, чем выше концентрация ионов  $Fe^{3+}$ ;

– электронные d-d-переходы в ионах  $Fe^{3+}$ , запрещенные по спину, и поэтому обычно порождающие слабые полосы поглощения; в ряде случаев вследствие повышения ковалентности связи ионов  $Fe^{3+}$  с лигандами эти полосы обладают значительной интенсивностью, заимствуя ее от полосы переноса заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ .

Оба эти механизма (особенно первый) определяют темную окраску гематита, где ионы  $Fe^{3+}$  являются видообразующим компонентом.

Иная картина наблюдается в волластоните и гелените, где ионы  $Fe^{3+}$  присутствуют в виде изоморфной примеси, оказываясь как бы разбавленными другими структурообразующими ионами, вследствие чего действие обоих механизмов поглощения резко ослабляется, что и обуславливает значительно более светлую окраску керамических продуктов.

Таким образом, постепенное исчезновение красновато-бурых оттенков в цветовой гамме продуктов обжига глинисто-карбонатных пород по мере увеличения в последних содержания  $CaCO_3$  может быть обусловлено двумя причинами:

– низкая стартовая концентрация ионов  $Fe^{3+}$  в исходных породах, в связи с чем в продуктах обжига снижается содержание гематита;

– формирование структур волластонита и геленита, в которых ионы  $Fe^{3+}$  находятся в качестве изоморфной примеси, что существенно ослабляет их хроморфизм.

Для исследованных известковистых глин во многих случаях отмечается коробление керамических плиток при обжиге. Для выяснения причин этого явления потребовалось проведение специальных наблюдений с применением термического анализа. Отправным моментом явился тот факт, что на термограммах известковистых глин эндоэффект с максимумом при 845–860°C, обзванный своим появлением диссоциацией кальцита, резко переходит в экзоэффект с максимумом при 870°C, вызванный формированием новых кристаллических фаз – волластонита и мелилита. В связи с этим можно было предположить, что столь резкая смена одного процесса другим может вызвать в керамике напряжение, приводящее к

деформации изделий. Принимая во внимание, что присутствие небольшой примеси хлорида натрия приводит к заметному снижению температуры диссоциации карбонатов [2] в известковистые глины (пробы № 1/5 ( $\text{CaCO}_3=13,8\%$ ), 5/10 ( $\text{CaCO}_3=23,7\%$ ), 5/12 ( $\text{CaCO}_3=28,0\%$ )), была введена (сверх 100%) незначительная добавка NaCl. Во всех трех случаях исходные глины имеют достаточно близкие термоаналитические характеристики (табл. 3), эндотермические эффекты дегидратации и дегидроксидизации глинистого компонента с максимумами на кривой ДТА при 150, 540 и 690–700°C (содержание разбухающей фазы составляет не менее 50%), эндозффект диссоциации кальцита с максимумом при 825–840° и экзотермический эффект, вызванный кристаллизацией новых высокотемпературных фаз. Образец 5/10 характеризуется при этом повышенным содержанием фазы, окисляющейся на воздухе, скорее всего органического вещества.

Таблица 3

**Термоаналитические параметры образцов  
исходных глин и с добавлением 2% хлорида натрия**

№ п/п	Образец	Основные интервалы термических превращений (°C) / потеря массы (%)					Ткон., °C	ΔТ, °C
		I	II	III	IV	Σ		
1	1/5 исх.	20–460	460–600	600–845	845–960	20–960	845	65
		5,6	2,4	6,5	0,1	14,6		
2	1/5+NaCl	20–460	2460–600	600–780	780–960	780–960	780	
		3,4	2,35	6,0	0,8	14,61		
3	5/10 исх.	20–460	460–600	600–845	845–900	20–900	845	55
		6,75	3,0	11,15	0,1	21,0		
4	5/10+NaCl	20–460	460–570	574–790	790–880	20–930	790	
		6,35	2,6	11,3	0,3	20,6		
5	5/12 исх.	20–460	460–600	600–870	870–910	20–960	870	100
		6,25	2,75	12,9	0,1	22,0		
6	5/12+NaCl	20–460	460–570	570–770	770–870	20–900	770	
		6,1	2,7	12,7	0,4	21,9		

При добавлении 2% хлорида натрия во всех случаях наблюдается резкий сдвиг процесса диссоциации карбоната в низкотемпературную область. При этом начало диссоциации приходится на область второй ступени дегидроксидизации монтмориллонита с максимумом 690–700°C, в которой из глинистых минералов удаляются наиболее прочно связанные OH<sup>-</sup> группы. Соответственно, процесс диссоциации кальцита, четко регистрируемый на кривой ДТГ в связи с удалением CO<sub>2</sub>, заканчивается гораздо раньше. В табл. 3 приведено сопоставление температур, отвечающих завершению диссоциации кальцита в исходном образце и после добавления NaCl: в обр. 1/5 при 780°C и в обр. 5/10 при 790°C (вместо 845°C в исходных), в обр. 5/12 при 770°C (вместо 870°C в исходном).

Следовательно, примененный способ позволяет снижать температуру диссоциации карбоната на 50–60°C и тем самым разделить во времени

процессы декарбонатизации и кристаллизации новообразованных фаз. Длительное (до 5 мин.) истирание «подсоленных» глин, обеспечивая увеличение поверхности контакта химически активного хлорида с карбонатом, раздвигает этот интервал до 80–90°C. Такой прием демонстрирует возможность выбора оптимального технологического режима обжига светлоглушихся глин. Другой вариант устранения вредного влияния процессов диссоциации кальцита и кристаллизации новообразованных Са-алюмосиликатов – создание в процессе обжига изотермических пауз при температурах 780–790°C и 850–860°C, что обеспечивает наиболее полное протекание как эндотермических, так и экзотермических реакций. Этим самым в значительной степени могут быть устранены напряжения, возникающие в процессе обжига и вызывающие коробление плиток.

На основе полученных результатов термоаналитических, рентгенографических и гамма-резонансных исследований были выбраны лучшие составы шихт для формирования керамических плиток и оптимальный режим их обжига.

Из известковистых глин, содержащих технологические добавки (тугоплавкую глину, нефелиновый концентрат, хлорид натрия), получены светлоокрашенные керамические изделия (в процессе обжига их выдерживали при температурах 780–790°C и 850–860°C) с удовлетворительными физико-механическими свойствами при использовании энергосберегающей технологии. На состав сырьевой смеси для изготовления керамических изделий получен патент РФ (№ 2111189 БИ № 14 от 20.05.98).

### Литература

1. Бахтин А.И., Горобец Б.С. Оптическая спектроскопия минералов и руд и ее применение в геологоразведочных работах. – Казань: Изд-во КГУ, 1992.
2. Берг Л.Г. О влиянии примеси солей на диссоциацию доломита. // ДАН СССР, 1943. – 38,27.
3. Дятлова Е.М., Миненкова Г.Я., Михальская Т.И. Получение облицовочных плиток на основе легкоплавких глин. // Стекло и керамика, 1994, № 9–10, с. 21–23.
4. Крупа А.А., Михайленко В.А., Иванова Е.Г. Влияние минералогического состава глинистого сырья на свойства керамических изделий. // Стекло и керамика, 1996, № 1–2, с. 35–39.
5. Марфунин А.С. Введение в физику минералов – М.: Недра, 1974.
6. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. – М.: Недра, 1975.
7. Низкотемпературная технология керамических фаянсовых изделий. Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. / А.П.Зутехин, А.А.Мадоян, И.Д.Яценко и др. Тезисы докл. VII Международной конференции. – С-Пб.: 1998, 278 с.
8. Brindley G.W., Nakahira M. The kaolinite-mullite reaction series: I. A study of outstanding problems. II. Metakaolin. III. The High-Temperature Phases. // Journ.Am.Ceramic. Soc. -1959.- 42-№ 7-P.311-314.
9. Powder Diffraction File. Search Manual Fink Method. Inorganic/-USA. Pennsylvania: ICPDF, 1977.

*Е. Н. Шляпкина, И. В. Дьячков, А. М. Губайдуллина*

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ БОЛОТНЫХ РУД ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

*ЦНИИгеолнеруд, Казань, Россия*

Технологическая типизация болотных руд по технологическим типам, определяющим ожидаемое качество готового пигмента, основана на учете содержания основных компонентов руд. По результатам обработки термоаналитических параметров и в соответствии с содержанием гидроксидов железа, органического вещества и компонентов, непосредственно влияющих на качество готового пигмента, рассчитываются параметры качества и определяется контрольная (конечная) температура прогрева болотных руд, требуемая для получения устойчивого пигмента. Учет комплекса определяемых параметров позволяет успешно производить технологическую разбраковку болотных руд с рекомендацией технологической схемы их переработки. Такой подход позволяет непосредственно рекомендовать схему переработки сырья объекта без проведения дорогостоящих и длительных технологических исследований.

Для производства железоксидных пигментов определенного типа (сурик, мумия или охра) необходимо сырье, характеризующееся определенным вещественным составом и технологическими параметрами. Традиционно оценка качества сырья, схема переработки его и качество железоксидных пигментов определяются путем проведения достаточно трудоемких и дорогостоящих аналитико-технологических испытаний. Особенностью болотных руд месторождений Республики Татарстан, используемых для получения железоксидных пигментов, является наличие в них значительного количества органического, карбонатного вещества и связанной воды.

Наиболее качественные железоксидные пигменты из болотных руд Республики Татарстан получены термическим методом обогащения. При данном методе удаляются (выжигаются) нежелательные примеси (органические остатки, гумусовое вещество, карбонаты) и влага. В результате улучшаются и стабилизируются цвет, чистота тона, улучшаются укрупненность, маслосъемность и другие параметры. Возрастание интенсивности цвета пигмента достигается при дегидратации, окислении и изменении структуры минералов-хромофоров (оксидов железа) в результате уплотнения частиц в процессе обжига.

В связи с этим, при выборе оптимального режима термической переработки сырья основным источником информации являются методы комплексного дифференциального термического и дифференциального термогравиметрического анализов (ДТА–ДТГ). Процессы, происходящие с сырьем при нагреве, отражаются на форме и характерных точках термоаналитических кривых. Сведения о фазовых превращениях дополняются и контролируются данными рентгеноструктурного, ЯГР, дифференциально-

термомагнитного (ДТМА) и электронно-микроскопического методов анализа [1, 3, 4, 5].

Термоаналитические кривые болотных железных руд регистрируют последовательное выделение адсорбционной (молекулярной) и слабосвязанной воды гидроксидов железа ( $\text{FeOOH}$ ) в интервале температур 80–250°C (эндозэффект при 80–140°C связан с удалением адсорбционной воды – физически связанной влаги), окисление органического вещества – при 290–500°C, дегидратацию и разрушение структуры гетита и гидрогетита – 250–500°C (экзоэффект небольшой интенсивности в области температур 250–290°C, очевидно, связан с появлением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), удаление конституционной воды – 540–560°C, начало перекристаллизации – 470–540°C, полиморфные превращения и полную кристаллизацию железа – 680–770°C, диссоциацию кальцита – 630–800°C.

Максимум экзотермического эффекта в интервале 470–540°C связан с кристаллизацией оксида железа, совпадающей с изменением оранжевых, вишневых, грязно-бурых руд, с превращением в продукт красно-коричневых оттенков. Второй максимум 700–770°C связан с полиморфным превращением окиси железа, совпадает с изменением цвета из коричнево-красного в красный. Процессам выгорания органического вещества соответствует сложный экзотермический эффект на кривых дифференциального термического анализа с максимумом в интервале порядка 300–470°C.

Термоаналитические кривые различных типов болотных руд отличаются количеством, конфигурацией, величиной термических и термогравиметрических эффектов и соответствующих им значений потери массы. Основные отличия связаны с особенностями вещественного состава руд, характеризующими каждую технологическую группу и проявляются как в вариациях хода кривых в области до 600°C, так и в разной интенсивности процессов декарбонатизации и соответствующих значениях потери массы.

Термоаналитический метод контроля и прогнозирования качества болотных руд по технологическим типам, определенным по работам технологических исследований и определяющий качество готового пигмента, основан на учете содержания основных компонентов руд. По термовесовым кривым учитывается как содержание оксидов, гидроксидов железа и органического вещества (в интервале 20–600°C), так и количество карбонатов (в интервале 600–1000°C).

По результатам обработки термоаналитических параметров и в соответствии с содержанием оксидов и гидроксидов железа, органического вещества и компонентов, непосредственно влияющих на качество готового пигмента, рассчитывались термоаналитические «параметры качества», рекомендуемые к использованию.

Для установления принадлежности болотных руд к определенной технологической группе введены следующие термоаналитические «параметры качества» (критерии прогноза и контроля качества готового пигмента):

1. Коэффициент качества  $K$ , отражающий соотношение суммарного количества оксидов, гидроксидов железа и органического вещества – с одной стороны, и карбонатов – с другой. Рассчитывается по отношению величин потери массы ( $П.М.$ ) в интервалах  $20-600^{\circ}\text{C}$  ( $П.М._1$ ) и  $600-1000^{\circ}\text{C}$  ( $П.М._2$ ):

$$K = П.М._1 / П.М._2 .$$

2. Температура стабилизации –  $T_{\text{ст}}$ . Этот параметр ( $T_{\text{ст}}$ ) определяет конечную температуру обжига болотных руд, требуемую для получения устойчивого пигмента и рекомендуемую для технологической схемы переработки руд. Значение  $T_{\text{ст}}$  соответствует интервалу диссоциации карбонатов и прямо пропорционально их содержанию.

По параметрам термических кривых ДТА–ДТГ (более 150 определений по 80 объектам Республики Татарстан) четко выделяются три типа руд.

На термических кривых руд *первого типа* (рис. 1) отмечаются практически только два эндотермических эффекта удаления воды в интервале  $40-120^{\circ}\text{C}$  и  $140-200^{\circ}\text{C}$  с количественным соотношением потерь масс как 2:1. При этом общее количество воды, выделившейся до  $300^{\circ}\text{C}$ , не превышает 20–25% общих потерь массы. Кривые термомагнитного и ЯГР-методов руд первого типа, преимущественного состава гетит-гидрогетит-гематит (до 70–90% массовых) отвечают в температурном интервале  $250-620^{\circ}\text{C}$  выгоранию органического вещества и переходу гетита и гидрогетита в гематит. В ряде случаев в интервале  $680-790^{\circ}\text{C}$  отмечается небольшой эффект диссоциации карбонатов. При температурах  $700-750^{\circ}\text{C}$  процесс полностью завершается. При этом в интервале  $390-450^{\circ}\text{C}$  для большинства руд происходит увеличение их намагниченности, что можно объяснить образованием магнитного минерала маггемита.

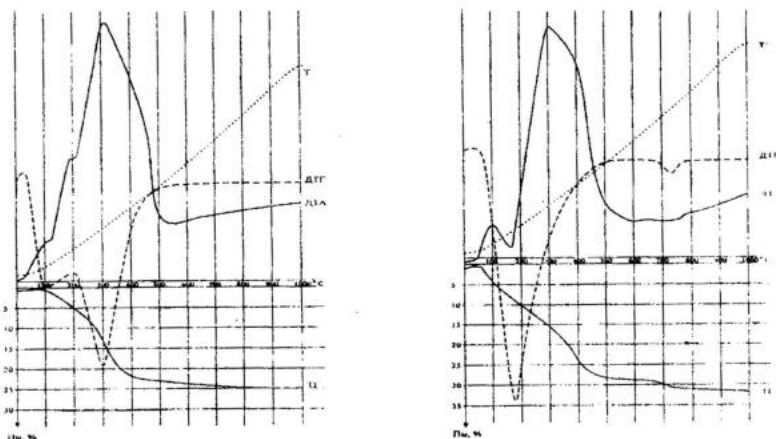


Рис. 1. Термоаналитические кривые болотных руд первого технологического типа.

а – субмоножелезистые, б – высокожелезистые.

Второй тип составляют руды (рис. 2), характеризующиеся большим присутствием водосодержащей фазы (более интенсивный эндотермический эффект дегидратации). Наличие в этой группе дополнительного эффекта с максимумом 250–260°C связано с резким возрастанием величины потери массы в этом температурном интервале. По кривым ДТМА и ЯГР у руд второго типа переход основных железосодержащих минералов (гетита и гидрогетита) в гематит отмечается в температурном интервале 230–570°C. При температурах 350–480°C наблюдается резкое возрастание (от 7–10 до 80–200 раз) интенсивности намагничивания пород, обусловленное также образованием (данные ЯГР) магнитного минерала маггемита ( $Fe_2O_3$ ) [1].

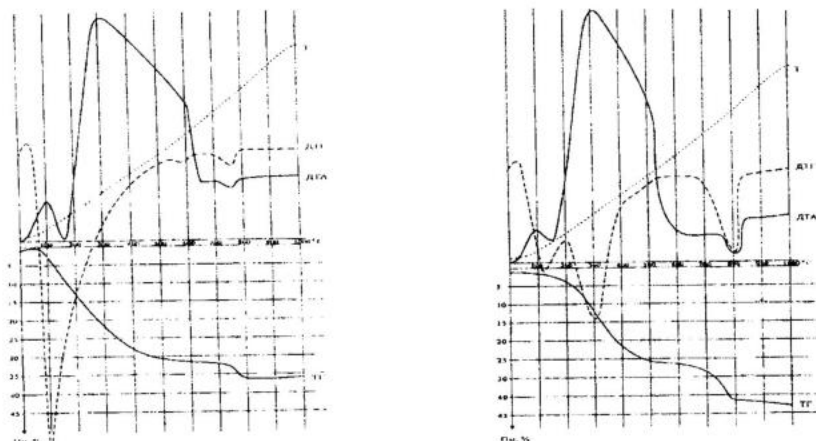


Рис. 2. Термоаналитические кривые болотных руд второго технологического типа.

а – среднежелезистые, б – низкожелезистые карбонатные.

Третий тип составляют руды (рис. 3), отличающиеся появлением дополнительного интенсивного эндотермического эффекта в интервале температур 670–800°C, связанного с диссоциацией кальцита. Его содержание рассчитывается по соответствию потери массы в указанных температурных интервалах.

Выделяемые по данным метода ДТА–ДТГ технологические типы отличаются значениями потери массы при обжиге в интервалах 20–600°C и 600–1000°C (среднее для 1 группы – 22,9 и 1,1%; 2 группы – 30,0 и 10,0%; 3 группы – 21,9 и 13,6%) и коэффициента  $K$  (15–80, 5–15 и 0,5–5,0 соответственно); содержанием карбонатов (0–4,3; 0–12,1 и 3,6–36% соответственно); температурой стабилизации (конечная температура обжига болотных руд, требуемая для получения устойчивого пигмента и рекомендуемая для технологической схемы переработки руд – 600–750°C, 700–850°C и 850–900°C, соответственно для 1, 2 и 3 групп; табл. 1).

Основное отличие групп состоит в численном значении параметра  $K$ . При этом значение параметра  $K$  коррелируется с содержанием карбонатов и определяет принадлежность к определенной группе: очень высокое – для первой, промежуточное – для второй и низкое – для третьей.

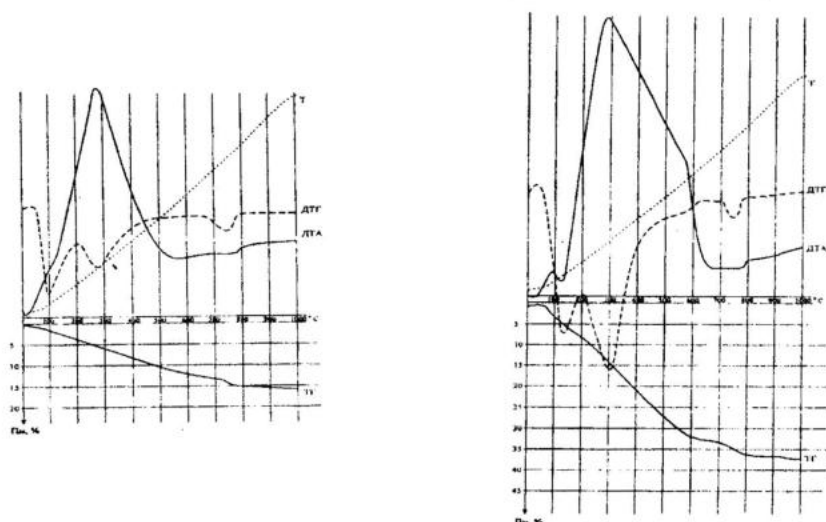


Рис. 3. Термоаналитические кривые болотных руд третьего технологического типа.

а – низкожелезистые, б – дерновые.

Таблица 1

**Технологическая типизация болотных руд Республики Татарстан по термоаналитическим признакам**

Потеря массы, масс. % Интервал температур, °С		Интервал изменения параметра потери массы $K$	Содержание карбонатов в пересчете на $\text{CaCO}_3$	Температура стабилизации термосвойств руд, °С	Технологический тип руд
20–600	600–1000				
14,2–31,0	0,3–2,0	$80 \geq K \geq 15$	0–3,5	600–750	1 – высококачественный
9,9–49,6	5,8–14,3	$15 > K \geq 5$	0–7,5	700–850	2 – среднекачественный
5,8–38,0	3,9–23,3	$5 > K \geq 0,5$	7,5–43,0	850–900	3 – низкокачественный

Итак, термоаналитические данные позволяют предварительно отнести руды различных объектов к тому или иному технологическому типу руд, без проведения дорогостоящих и требующих значительного времени технологических исследований, рекомендовать схемы их переработки. Возможность использования термического метода для определения типа пигмента, получаемого из болотных руд, проверялась практически при

Таблица 2

**Классификация болотных руд по технологическим типам  
по результатам термоаналитических исследований**

Месторождение	Номер пробы	Параметры термоаналитических кривых			Технологический тип пигмента по результатам исследований	
		Содержание карбонатов в пересчете на CaCO <sub>3</sub> , %	Температура стабилизации, °С	Коэффициент потери масс	DTA-ДТГ	Технологические испытания
Атмизское	СТК-18	5	850	12,4	3	3
Староанзирское	Анз-23	12,1	850	11,4	2	2
Яковлевское	Як-138	3,8	800	13,0	2	2
Костенеевское	Кс-33	—	850	7,0	2	3
Казылинское	Каз-137	—	800	14,1	3	1
Кзыл-Илинское	КЗ-1	—	750	20,3	1	1
Березовское	Бз-17	—	650	52,1	1	1
Пальцовское	ТПЛ-2	12,5	850	3,0	3	3
Сатлыганское	Сг-84	11,1	850	3,7	3	2
Бикляпское	Бик-132	4,3	800	15,0	2	2
Суксинское	СС-36	20,0	900	2,4	3	3
Калининское	Кал-41	—	700	80,0	1	1
Подгорно-Байларское	Бай-116	16,6	850	3,1	3	2
Верхне-Юшадинское	Ю-51	14,0	900	3,3	3	3
Старокурмашинское	Стк-63	20,0	900	2,4	3	3
Кузякинское	Куз-55	1,2	750	32,6	1	1
Кыр-Каентюбинское	Ш6-118	5,7	800	8,9	2	2
Шабизбашское	Ш6-119	7,3	850	5,8	2	2
Кудуновское	Кл-15	31,6	850	1,8	3	3
Каргалинское	Кгл-112	5,9	800	14,3	2	3
Илексазское	Ил-71	3,5	800	10,9	2	1
Старомензелябашское	Стм-126	21,1	900	3,2	3	2
Бурцевское	ТБЦ-2	24,8	900	1,4	3	3
Юхмачинское	Юх-105	1,0	700	28,0	1	1
Ямурзинское	Ямз-105	—	650	40,4	1	1
Верхне-Акташское	Вак-33	36,0	900	1,2	3	3
Шушарское	Ш-90	5,7	800	2,7	2	1
Улановское	Ул-82	3,6	800	2,6	3	3
Нижне-Бикляпское	Бик-133	4,3	800	15,0	1	1
Ново-Бикляпское	Бик-134	23,1	850	2,0	3	3
Князевское	Кня-121	—	600	37,3	1	1
Кувандинское	Кув-127	5,7	800	8,5	2	2
Красно-Баранское	Крб-105	—	650	24,0	1	3
Подгорно-Такерменское	Так-143	2,8	750	20,3	1	1
Кузякинское	Куз-107	4,5	800	10,5	2	2
Ямалинское	Ям-85	4,0	800	5,7	2	2
Ямурзинское	Ямз-79	—	650	39,0	1	1
Калининское	Кал-20	—	700	28,0	1	1
Князевское	Кня-44	1,5	750	22,7	1	1

оценке 21 месторождения железоксидных пигментов Республики Татарстан [2, 5, 6]. Для ряда потенциально промышленных объектов Республики Татарстан было осуществлено лабораторно-технологическое получение пигмента и определение его типа. Эти же пробы изучались методами ДТА–ДТГ. Сравнение результатов определения технологического типа сырья обоими способами показало их довольно высокую сходимость (табл. 2).

### **Выводы**

1. Ранее на основе исследования характера изменений физико-химических и технических свойств руд в широком интервале температурных воздействий, анализа технологических параметров и типов получаемых железоксидных пигментов была произведена технологическая типизация болотных руд и выделено три технологических типа железоксидного сырья – высоко-, средне- и низкачественное. Для каждого типа сырья определены режимы переработки, ведущие соответственно к получению железоксидных пигментов типа сурик, мумия и охра железоксидная.

2. На основе изучения основных стадий преобразований системы сырье – промежуточные продукты – пигмент и температурных интервалов этих изменений установлено, что термический метод отражает основные физико-химические особенности процесса обжига и характерные для них температуры и может использоваться для предварительной типизации сырья. В результате разработан способ экспрессной технологической типизации сырья и оценки качества получаемого железоксидного пигмента по термоаналитическим параметрам без проведения значительной части дорогостоящих и требующих больших временных затрат технологических исследований уже на самых ранних стадиях изучения сырья. Следует отметить, что на данный способ получено положительное решение о выдаче патента Российской Федерации [3].

### **Литература**

1. Булатов Ф.М., Дьячков И.В., Арютина В.П. Гамма-резонансные исследования состава и свойств природных пигментов для выбора рациональной схемы их обогащения // Научно-техническая конференция, посвященная 50 летию ЦНИИгеолнеруд. – Казань: Изд-во КГУ, 1995, с. 73–74.
2. Дьячков И.В. Рациональная технология получения высококачественных природных пигментов из болотных руд Татарстана. // Современные проблемы строительного материалообразования. – Казань, 1999, 1, с. 46–48.
3. Заявка № 2000113674/28(014455), МПК 7G01N25/02. Способ оценки качества болотных руд / И.В. Дьячков, Е.Н. Шляпкина – заявл.-29.05.2000, опубл.-27.04.02. Бюлл. № 12, 2002.
4. Технологическая типизация болотных руд по результатам комплексных аналитических исследований. / И.В. Дьячков, Е.Н. Шляпкина, В.П. Арютина и др. // Тезисы докладов Годичного собрания «Минералогия – основа использования комплексных руд». – С.-Петербург: 2001, с. 135–136.
5. Шляпкина Е.Н., Дьячков И.В., Губайдуллина А.М. Термоаналитический метод оценки качества железоксидных пигментов на ранних стадиях геологоразведочных работ. // Материалы Годичного собрания минералогического общества России. – С.-Петербург: 1999, с. 57–61.
6. Шляпкина Е.Н., Дьячков И.В., Губайдуллина А.М. Термоаналитическая разбивка как основа определения технологической схемы термического обогащения болотных руд / Тезисы докладов Годичного собрания «Минералогия – основа использования комплексных руд». – С.-Петербург: 2001, с. 161–162.

*Т.А. Барабощкина<sup>1</sup>, А.А. Лошкарева<sup>1</sup>, И.П. Гаврилова,  
В.В. Ермаков<sup>2</sup>, К.П. Куценогий<sup>3</sup>, Г.А. Ковальская<sup>3</sup>,  
Т.И. Савченко<sup>3</sup>, Н.С. Сафронова<sup>1</sup>, О.В. Чанкина<sup>3</sup>,  
Е.А. Карпова<sup>1</sup>, Н.С. Петрунина<sup>1</sup>*

## **ЛАНДШАФТНО-ГЕОХИМИЧЕСКОЕ КАРТИРОВАНИЕ МЕЖДУРЕЧЬЯ КАЧИ И БОДРАКА**

<sup>1</sup> МГУ, Москва

<sup>2</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

<sup>3</sup> Институт химической кинетики и горения, Новосибирск

В период 1997–2001 гг. в пределах Качинского поднятия Горного Крыма проводилось комплексное эколого-геологическое картирование территории в учебно-методических целях. Составной частью данных работ являлась геохимическая съемка, так как территория учебного геологического полигона МГУ, прекрасно изученная в геолого-структурном плане, оказалась практически не исследована в геохимическом аспекте. Поэлементные карты участка работ отражают степень накопления и рассеивания в почвах Cu, Zn, Pb, Ni, Mn, V. Информация о контурах на карте сведена в матричную легенду, где по вертикали вынесены свойства геохимических систем, которые определяются биоклиматическими показателями, в столбцах – геолого-геоморфологическая информация. Геохимическая информация, представленная в виде ассоциаций элементов накопления и рассеивания для каждого выделенного типа ландшафтно-геохимических обстановок.

### **Введение**

Исходя из базовых документов, регламентирующих проведение геологической съемки [9], составной и неотъемлемой ее частью является разработка эколого-геохимических карт. Одной из фактологических карт для построения эколого-геохимической карты является ландшафтно-геохимическая карта. В период 1997–2001 гг. в пределах геологического учебно-научного полигона МГУ им. А.А. Богданова (вторая гряда Крымских гор) был выполнен комплекс исследований [3, 6, 12, 14, 19, 21, 22], составной частью которого стало ландшафтно-геохимическое картирование территории [14, 19, 20]. При проведении ландшафтно-геохимического картирования за основу был положен системный подход, т.е. предмет картирования – взаимоувязанный комплекс компонентов экогеосистемы: породы–почвы–растения [1, 2, 4, 5].

На первом этапе в период 1998–1999 гг. на основании проведения спектрального анализа была выявлена основная геохимическая специализация различных структурно-формационных комплексов и выбран типовой участок для детальных исследований. В дальнейшем интегрирование методических подходов специалистов различных естественно-научных школ (ГЕОХИ РАН, ИХКИГ СО РАН, МГУ) и применение рентгенофлуо-

ресцентного метода с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) способствовало расширению спектра картируемых элементов, выявлению аномалий ртути и мышьяка в приразломных зонах.

В геологическом строении территории выделяется два (классических для Горного Крыма) структурных комплекса: раннекиммерийский геосинклинальный складчатый ( $T_3-J_2bj$ ) и позднекиммерийский субплатформенный моноклиальный, включающие породы от нижнего мела до верхнего палеогена ( $K_1h-P_2i$ ) [14]. Восток и юго-восток района (около одной пятой всей площади) занимают сильно дислоцированные породы складчатого фундамента, в состав которого входят породы флишевой и олистостромовой формаций позднетриасово-раннеюрского возраста. Их с резким угловым несогласием перекрывают глинистые брекчии, лавы и туфотурбидиты позднебайосского возраста, также входящие в состав фундамента. Структура всех складчатых толщ осложнена разрывами и нарушением интрузивными и субвулканическими образованиями. Остальная часть территории полигона перекрыта породами моноклиально залегающего субплатформенного чехла мелового и палеогенового возраста. С юго-востока на север-северо-запад последовательно вскрываются все более молодые породы: алевролиты глины и рыхлые песчаники валанжин-готеривского возраста, готеривско-барремские брекчиевидные цефалоподовые известняки, баремско-аптские карбонатные глины; песчаные глины, песчаники и гравелиты низов верхнего альба (ингрессивная толща); конгломераты и кварц-глауконитовые песчаники верхней части верхнего альба (трансгрессивная толща); песчаные тонкоплитчатые мергели сеноманатурана; мелкозернистые известняки турон-коньякского возраста; глинистые известковые мергели сантона-маастрихта. В северной и северо-западной части территории полигона меловые отложения перекрываются палеогеновыми отложениями: мшанково-криноидными известняками датско-монского возраста; глинистыми мергелями танета; песчанистыми и карбонатными глинами ипрского и нуммулитовыми известняками лютецкого яруса [16].

*Методика полевых исследований.* При выполнении полевых исследований данного района выполнено опробование пород, почв, укосов трав и сквозного вида – тысячелистника. Опробование почв осуществлялось методом конверта на площадках размером 1x1 м при детальном физико-географическом и геоботаническом описании места взятия проб с привязкой к имеющемуся картографическому материалу (масштаба 1:25 000). Выбор участка определялся особенностями маршрута и типоморфными элементами ландшафта. На площадке срезалась вся наземная часть травостоя, свободная от частичек почвы (укос). В качестве сквозного вида отбирался тысячелистник. В центре квадрата делалась прикопка или закладывался почвенный шурф для взятия проб почв из горизонтов А-В(С).

*Методика определения микроэлементного состава образцов.* На первом этапе исследований большая часть анализов почв, растительности выполнена полуколичественным эмиссионным спектральным анализом в

лаборатории Опытной-методической экспедиции (г. Александров, Московской области). Около 50 образцов почв и пород проанализированы с использованием эмиссионного спектрального анализа на спектроаналитическом комплексе «Резонанс-АИ-ЗК» на кафедре геохимии МГУ [22].

На втором этапе исследований для зон повышенного экологического риска, характеризующихся угнетением древесной и травянистой растительности, были выполнены определения многоэлементного состава образцов биосубстратов и почв с использованием рентгенофлуоресцентного анализа, в котором характеристическое излучение возбуждается синхротронным излучением (РФА СИ). Исследования выполнялись в Центре синхротронного излучения Института Ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН (накопитель ВЭПП-3). Применение метода рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ), также как и классического метода РФА, позволяет одновременно проводить измерения большого количества элементов, независимо от того, в форме какого конкретного химического соединения анализируемые элементы содержатся в образце. Использование синхротронного излучения в связи с большой его интенсивностью (на 2–3 порядка больше, чем интенсивность рентгеновских трубок, используемых в РФА) позволяет определять следовые концентрации элементов в образцах массой в несколько миллиграммов без разрушения образца.

Таким образом нами был использован аналитический метод с низкими пределами обнаружения элементов, с достаточно высокой точностью, экспрессностью, широким диапазоном определяемых содержаний элементов [8, 21, 22].

Для образцов с легкой матрицей, к которым в том числе относятся образцы растений и некарбонатных почв, применялась безэталоновая методика количественной интерпретации результатов измерения интенсивности характеристических спектров, основанная на использовании единого тонкого стандарта для любых природных образцов различной толщины с дальнейшим введением поправок на поглощение характеристического излучения в образце [10]. Для образцов, имеющих в основе легкую матрицу, но с заметным содержанием кальция (более 5%), какими являются образцы карбонатных почв, разработан специальный алгоритм, позволяющий учитывать наличие кальция при расчете влияния вторичных эффектов. Кальций при этом играет роль как базового, так и аналитического элемента [11].

Измерения проводились при энергии первичного излучения 25 кэВ, что позволяет анализировать элементы от К до Мо по К-серии и от Ва до U по L-серии. В отличие от классического РФА метод РФА СИ позволяет повысить чувствительность на 2–3 порядка. В предложенном методе удается определить одновременно до 30 элементов тяжелее К (от К до U). Кроме того, из-за увеличения чувствительности для анализа достаточно небольшого образца весом 20–30 мг. Метод РФА СИ – не разрушаемый метод, и анализ проводится на самих биосубстратах без предварительного

озоления. Это устраняет дополнительные погрешности, связанные с испарением летучих компонентов при нагревании до высоких температур (при озолении до 550°C).

Полученная информация была введена в программу ARCVIEW, созданную в формате ARCINFO, для формирования единой базы данных. На основе ARCVIEW составлен комплект полиэлементных карт [14].

*Геохимическая характеристика пород.* Геохимические спектры пород отражают их специфику и различия между ними. Так, аргиллиты и песчаники таврической серии характеризуются, в основном, окологларковыми содержанием таких элементов, как Ni, Cu, Zn, (КР=1,1-1,6) (табл. 1, рис. 1). В них происходит накопление Co (КК=7,2-8), V, Cr, Pb (от 2,2 до 4,8 КК). Крупнозернистые песчаники эскиординской серии имеют несколько отличный спектр распределения элементов, который более типичен для основных пород. Кларк концентрации (КК) для V, Cr, Co составляет 1,8; 1,2; 2,2 соответственно. Кроме того, здесь наблюдается значительное концентрирование Pb (КК=6,1). Такие элементы, как Cu и Zn, в них рассеяны (КР=1,9; 2,2 соответственно), особенно бедны данные породы Ni (КР=4,3). Разнообразие состава исследованных разностей обусловлено спецификой их образования в мелководных бассейнах. Однако в целом выявлено обогащение терригенных пород несвойственными им элементами - V, Cr, Co. Вероятно, это обусловлено влиянием разломной тектоники участка) [14, 19].

Таблица 1

**Усредненные данные валового химического анализа пород района, г/т [18]**

Возрастной индекс	Литологическая разность	Ni	Zn	V	As	Cd	Be	Cr	Pb	Cu	Mo	Co
P <sub>2</sub> l	Нумулитовые известняки	5	70	10	16	2	2,2	12,5	17	34	1,4	12
K <sub>2</sub> t <sub>2</sub> -сп	Мелоподобные известняки	5,2	70	10	16	2	2,2	12,5	17	34	1,4	12
K <sub>2</sub> cm-t <sub>1</sub>	Мергели	5	70	10	16	2	2,2	12,5	15,5	34	1,4	12
K <sub>1</sub> h <sub>1</sub> <sup>2</sup>	Песчаники	80	-	10	-	-	-	10	40	12	-	30
J <sub>2</sub> bd <sub>2</sub>	Туфоаргиллиты	340	70	193	30	1	1,6	350	10	70	1,95	38,5
J <sub>2</sub> bd <sub>2</sub>	Туфопесчаники	50	60	200	-	-	-	80	80	80	16	20
J <sub>1-2</sub> mp	Аргиллитоподобные разности	90	165	182,5	30	1,2	3,35	74	61,5	93	1,85	28,5
J <sub>1-2</sub> mp	Песчаники	15	40	50	-	-	-	80	80	25	3	40
T <sub>3</sub> dj	Аргиллиты	66	175	173	30	1,2	3	84	40,75	73	1,3	11,25
T <sub>3</sub> -J <sub>2</sub> tv	Мелкозернистые песчаники	30	30	60	-	-	-	100	60	20	-	50
Кларк литосферы (Виноградов, 1962)		58	76	110	1,7	0,2	3,5	99	16	46	1	23

Поэлементные карты участка работ отражают степень накопления и рассеивания в почвах Cu, Zn, Pb, Ni, Mn, V относительно кларка почв, составлены путем синтеза информации, представленной на тематических картах (геологической, геоморфологической, карты распространения четвертичных отложений, почвенной, ландшафтной, карты растительности) и полевых исследований. Информация о контурах на карте сведена в матричную легенду, где по вертикали вынесены свойства геохимических систем, которые определяются биоклиматическими показателями (почвы, растительность), в столбцах – геолого-геоморфологическая информация (литологические свойства пород, степень расчленения рельефа, качественные и количественные характеристики отложений четвертичной системы). Геохимическая информация, представленная в виде формул ассоциаций элементов накопления и рассеивания для каждого выделенного типа ландшафтно-геохимических обстановок, получена на основе математической обработки аналитических данных.

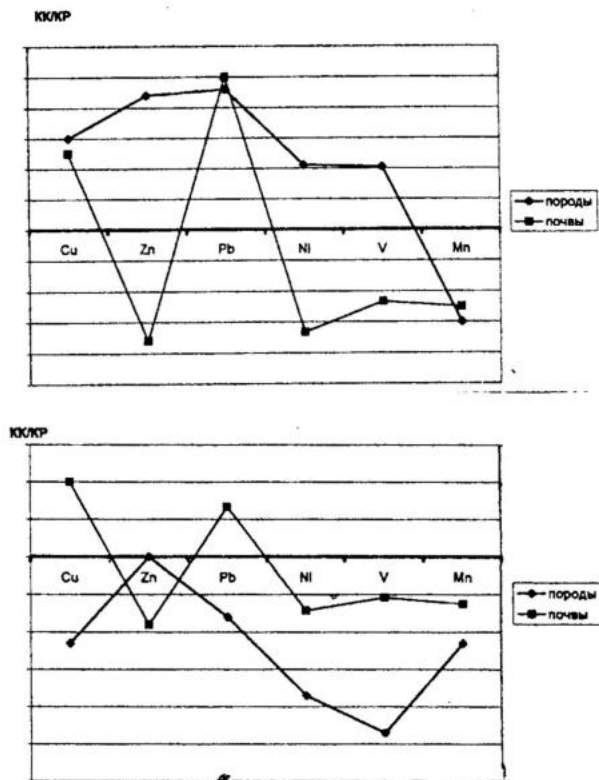


Рис. 1. Геохимические спектры почв автономных ландшафтов [19].

В пределах изученной территории наблюдается относительное разнообразие условий миграции вещества в ландшафтах: на ключевом участке выделено 5 типов элювиальных ландшафтов, 17 типов трансэлювиальных, 5 типов супераквальных. Геохимическая информация отображается формулами ассоциаций накапливающихся и рассеивающихся элементов, выявленные на основе подсчета коэффициентов относительной концентрации ( $K_o$ ) – отношение содержания элементов в каждом элементарном ландшафте к местному геохимическому фону, т.е. среднему содержанию элемента в пределах всей изученной территории [17]. При величине  $K_o > 1,5$  элементы относятся к ассоциации накопления, при  $K_o < 0,7$  – рассеивания, в интервале 0,7–1,5 содержания элементов близки к местному фону.

*Элювиальные ландшафты* приурочены к автономным геохимическим позициям, которые на исследуемой территории представлены выпуклыми и субгоризонтальными вершинами ориентированных на северо-запад куэст, столовых плато, неориентированных холмистых форм рельефа. В зависимости от возраста и типа коренных пород, подстилающих ландшафт, здесь развиты дерново-карбонатные (на мергелях и известняках мелового возраста) или бурые горные лесные (на флишевых и песчано-глинистых некарбонатных отложениях триаса и юры). Элювиальные ландшафты различаются также по типу растительных ассоциаций, на них произрастающих. Основными представителями древесных видов на территории являются дуб и граб, реже встречается бук. Напочвенный покров может быть мертвым, а может быть представлен фиалково-пролесниковыми, купеново-хохлатковыми ассоциациями. Накопление рассматриваемых микроэлементов в этих типах ландшафтов практически не происходит. Такие элементы, как  $Cu$ ,  $Pb$  и  $Ni$  в автономных ландшафтах содержатся в фоновых концентрациях;  $Zn$ ,  $Mn$  и  $Pb$  могут незначительно накапливаться ( $\max - K_o (Mn) = 2,7$ ;  $K_o (Zn) = 1,6$ ;  $K_o (Pb) = 1,9$ ). Ванадий в данной обстановке находится в состоянии рассеяния (см. рис. 1) [14].

В пределах исследуемой территории выделяются трансэлювиальные ландшафты куэстовых гряд, холмисто-овражных и эрозионных форм рельефа. Кроме того, ландшафтно-геохимические условия определяются крутизной склона ( $< 8^\circ$  – пологие,  $8-16^\circ$  – покатые,  $16-25^\circ$  и больше – крутые.) Так, на пологих и покатых склонах разрушающейся куэстовой гряды на карбонатных породах мелового возраста (мергелях и известняках) сформировались дерново-карбонатные почвы. Они подразделены на разновидности в зависимости от степени каменистости, смывости, растительных ассоциаций, произрастающих на них: дубово-грабовые мертвopoкpовные растительные ассоциации; травянистые степные ассоциации (основные виды – тимьян, мятлик овсяница); распаханная территория, занимаемые однолетними травами и пропашными культурами. В то же время на юго-восточных склонах процессам почвообразования препятствует большой уклон поверхности (более  $20-25^\circ$ ), поэтому почвенный покров здесь практически не развит, большую часть площади занимают осыпи; там же, где

их нет, формируются литоземы темные с маломощным генетическим профилем (тах 7–10 см) и весьма обедненным флористическим составом напочвенного покрова.

Аналогичная ситуация наблюдается и на территории распространения некарбонатных флишевых толщ триасово-юрского возраста: крутые склоны холмистых и столовых форм рельефа заняты литоземами, либо почвенный покров там отсутствует, а на покатых и пологих склонах произрастают дубово-грабовые, грабово-дубовые, буково-дубовые лесные формации (причем бонитет их заметно выше аналогичных, растущих на дерново-карбонатных и дерновых почвах) на буроземах типичных, ассоциации лугово-степных видов на буроземах остепненных возделываются многолетние культуры (например, розы).

Таким образом, рельеф в данном районе играет ведущую ландшафтообразующую роль, и, соответственно, определяет степень накопления микроэлементов в почвах. На пологих и покатых склонах практически все рассматриваемые микроэлементы находятся в пределах значений местного фона, либо в состоянии незначительного рассеивания, однако величины  $K_0$  убывают пропорционально возрастанию крутизны склона. Узкие глубоковрезанные эрозионные формы (овраги) также не накапливают микроэлементы в почвах — для выделенных ландшафтов отмечаются околофоновые, либо незначительно пониженные значения  $K_0$ . Таким образом, единственными аккумуляторами микроэлементов на изучаемой территории являются подчиненные трансэлювиально-аккумулятивные и супераккумулятивные типы ландшафтов. В составленных для них формулах преобладают значения  $K_0$  больше 1,5, иногда весьма значительно. Например, V, имеющий в остальных ландшафтах очень низкий  $K_0$  (до 0,1), на супераккумулятивных позициях накапливается до  $K_0=4,2$ . Обособленно в ряду ландшафтов трансэлювиального типа стоят карьеры добычи известняков. На ключевом участке расположены три весьма крупных карьера, в одном из которых ведется активная работа по добыче строительного материала, а два других законсервированы. Функционирующий карьер представляет собой террасированный склон обнаженных пород, а в карьерах, эксплуатация которых уже прекратилась, частично осуществлена рекультивация (посадки сосны крымской) и происходит постепенное естественное сукцессионное восстановление почвенного и растительного покрова. Техногенный грунт, опробованный в этих ландшафтных образованиях, обеднен всеми без исключения рассмотренными микроэлементами, что вполне естественно, так как почвенные процессы здесь еще не достаточно развиты для полноценной биогенной аккумуляции вещества.

Для детального изучения поведения химических элементов методом РФА СИ в зонах *тектонических разломов* была выбрана территория, приуроченная к субширотному Бодракскому разлому, секущему северо-западное крыло Качинского антиклинория. На дневной поверхности разлом пересекает крупные эрозионные формы рельефа: овраги Шара и Мендер (имеющих V-образный профиль) и целую серию водораздельных поверх-

ностей. Вкрест простираения разломной зоны было пройдено два профиля: западный – в районе оврагов Мендер и Шара и восточный – на плоской водораздельной поверхности под естественным покровом широколиственного леса.

Почвы исследуемого участка (горно-степные и буроземы) сформированы на песчаниках и аргиллитах, обладают нейтральной реакцией, содержание гумуса в них небольшое (2–3%), причем преобладают гуминовые формы гумуса. Анализ почвенных проб показал очень невысокие содержания Hg (0,3–0,8 мг/кг), что соответствует средним концентрациям в почве и в несколько раз меньше принятых ПДК, что позволяет отнести изученные почвы к категории удовлетворительного состояния по этому показателю.

Среди особенностей почв данных профилей можно выделить сильную щебнистость (более 50%) горно-степных почв, крупный щебень представлен песчаниками, мелкий – аргиллитами таврической серии. Буроземы имеют большую мощность (до 58 см) и меньшую щебнистость, чем у описанных ранее почв, причем щебень представлен, в основном, обломками некарбонатных пород.

Накопление и рассеивание микроэлементов в почвах по западному профилю имеют некоторые особенности. Так, в почвах, развитых на аргиллитах таврической серии, происходит накопление таких микроэлементов, как V, Cr и Co. Ванадий и хром накапливаются незначительно (КК=2,4; 2,6 соответственно), тогда как накопление Co весьма существенно (КК=8,2). Рассеивание таких элементов, как Ni, Cu и Pb, невелико (КК от 1,4 до 2,1). Содержание Zn в почвах полностью унаследовано от содержания в почвообразующей породе.

Геохимический спектр почв, развитых на мелкозернистых песчаниках таврической серии, имеет некоторое сходство со спектром почв, развитых на аргиллитах таврической серии. Имеет место накопление Cr и Co (КК=2,2; 11,75) и рассеивание Ni, Cu и Pb (КР=1,8; 1,2; 1,6 соответственно). В отличие от почв, формирующихся на аргиллитах, почвы, развивающиеся на мелкозернистых песчаниках таврической серии, не накапливают V и Zn (КР=1,1; 2,3 соответственно), а также в них наблюдается более высокая концентрация Co (КК=11,7).

Почвы, развивающиеся на крупнозернистых песчаниках эскиординской серии, накапливают все рассматриваемые микроэлементы, кроме Pb, причем наибольшее значение КК имеет V (КК=3,2), а наименьшее – Zn (КК=1,1). Однако Pb, при высоком накоплении в породе (КК=6,1), в почве не накапливается и имеет довольно высокое значение КР (КР=4,2).

Исследования микроэлементного состава почв по восточному профилю также выявили повышенное содержание Co в почвах приразломной зоны. Поведение Pb отличается от литературных данных [17], где отмечается, что на обогащенных Pb породах, биогенное накопление более 2–2,5 КК. Можно предположить, что нестандартное поведение Co и Pb, вероятно, обусловлено влиянием приразломной зоны.

В растительных образцах – как в укосах трав, так и в тысячелистнике, отобранных с восточного и западного профиля, зафиксированы на фоне повышенных концентраций наряду с Co и Pb накопление Hg, As. В соответствии с эколого-биогеохимическими критериями [7] по содержанию ртути в укосах трав и тысячелистнике обследованная разломная зона относится к классу условно-неудовлетворительных эколого-геохимических, а по ряду точек как класс неудовлетворительных эколого-геохимических условий. Колебание содержания ртути в растениях составляет от 0,1 до 0,25 мг/кг, при максимально допустимом уровне 0,05, т.е. превышение составляет от 2 до 5 раз.

Построение моноэлементных карт основано на сравнении содержания микрорезлементов в различных типах почв с кларками почвы, разработанными Виноградовым, и выделении зон относительного накопления и рассеивания элементов.

Содержание меди в почвах на большей части территории колеблется в околосларковых концентрациях (1–2 КК/КР), что соответствует литературным данным [13, 15, 17], причем относительное обеднение приурочено к районам распространения известняков палеогенового возраста, чуть более повышенными концентрациями характеризуются крупные аккумулятивные формы рельефа и оползневой склон. Наиболее высокие значения (до 7,5 КК) концентрации меди в исследуемом районе приурочены к месту пересечения основных геологических разломов Качинского поднятия, выраженных на дневной поверхности крупными овражно-эрозионными формами, и, таким образом, образующих свои конусы выноса с обоих бортов реки Бодрак.

Учитывая, что в условиях нейтральной и щелочной среды медь малоподвижна и процессы латеральной миграции для нее выражены слабо, можно предположить, что основную роль в концентрировании Cu на данном участке играет влияние приразломной зоны, обогащенной большинством микрорезлементов под влиянием гидротермальных растворов, хотя более вероятно, что ведущее значение имеет совокупность всех вышеизложенных факторов. Колебание содержания цинка в почвах исследуемой территории относительно кларка очень невелико. Практически все типы почв территории содержат этот элемент в пределах 1–2 КР, крупные подчиненные ландшафты – 1–2 КК и лишь в карьерах обеднение цинком чуть более значимое – до 3 КР. Такая картина обусловлена, прежде всего, широким распространением карбонатных пород на ключевом участке – карбонатные соединения цинка очень плохо растворимы, кроме того, в целом почвы обеднены этим элементом [17]. Аналогичная картина наблюдается при анализе содержания Pb в почвах: незначительное обогащение (1–2 КК) характерно для площади распространения пород триасово-юрского комплекса, для которых характерно некоторое обогащение этим элементом (до 5 КК) (5,1). В целом, в условиях нейтральной и щелочной среды в совокупности с карбонатным фоном Pb мигрирует весьма слабо [17]. Поскольку техногенных источников загрязнения, являющихся основным

поставщиком этого элемента в природные системы, на территории проведения работ нет, то такое распределение свинца в изучаемых ландшафтах закономерно.

Распределение концентраций никеля в почвах рассматриваемого бассейна имеет несколько больше градаций, однако большая часть почв территории содержит его околочларковые значения. Особо выделяются зона относительного обеднения ( $<4\text{КР}$ ) этим элементом – карьеры, и зона относительного накопления – участок пересечения геологических разломов (2,1 КК). Геохимические спектры, построенные для карбонатных пород мелового возраста и бескарбонатных формирований триаса-юры (рис. 2), подтверждают полученные данные: флишевые отложения содержат несколько повышенные концентрации Ni относительно кларка литосферы, в мергелях и известняках Ni рассеивается (до 5,8 КР). Кроме того, в рассматриваемых условиях (нейтральной и слабощелочной среды) этот элемент также малоподвижен, для него характерна слабая латеральная дифференциация [15].

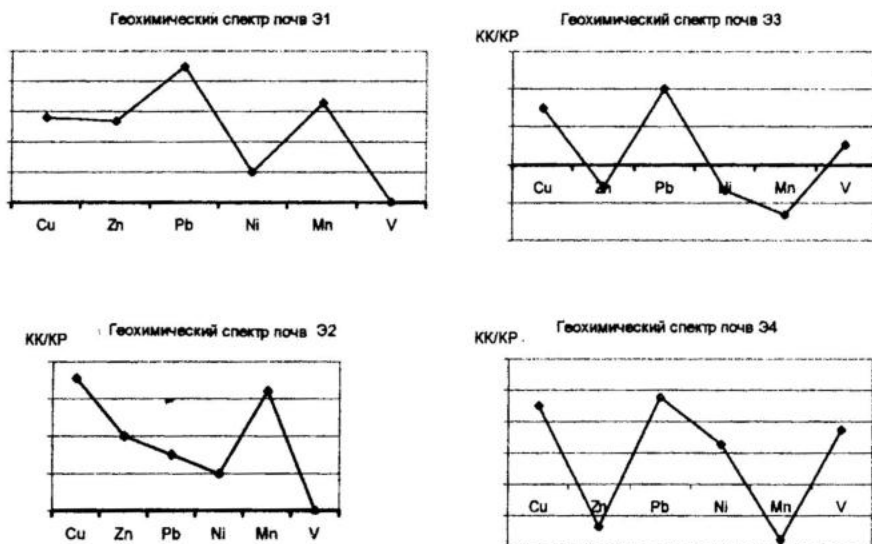


Рис. 2. Геохимические спектры бескарбонатных пород триасового и юрского периодов и почв, формирующихся на них [14].

Марганец не является исключением среди рассматриваемых микроэлементов. Его содержания на территории не превышают 2 КК, видимо, за счет наследования его почвой от пород, так как в условиях слабощелочной окислительной среды этот элемент практически неподвижен. Это отразилось на рисунке контуров накопления и рассеивания этого элемента: накопления в подчиненных ландшафтах не обнаруживается, что свидетельствует об отсутствии латеральной миграции. Рассеивание Mn боль-

ше 4 КР приурочено опять же к зонам добычи известняка, слабое относительное накопление – к автономным позициям с более мощным почвенным покровом, способствующим его аккумуляции, а также является одним из элементов-индикаторов земель, используемых под многолетние насаждения (сады, виноградники), что связано с внесением марганецсодержащих удобрений в почвы.

Ванадий, несмотря на способность в условиях щелочных окислительных обстановок образовывать подвижный ванадат-ион, в исследуемых почвах распределен слабоконтрастно: опять максимальные содержания не превышают 2 КК, большая часть почв территории содержит V в пределах 1–2 КР, а минимальные (до КР) – характерны для техногенно-преобразованных участков. Согласно геохимическому спектру породы триаса-юры содержат V в концентрациях до 3 КК (относительно кларков литосферы, рассчитанных Виноградовым), а почвы, развитые на территории распространения этих пород, его не накапливают (содержание V в них достигает 3 КР). Породы же мелового возраста изначально обеднены этим микроэлементом (>5 КР), что обуславливает его содержания в почвах на уровне 2–3 КР относительно кларка почвы.

Таким образом, несмотря на большое количество выделенных ландшафтно-геохимических обстановок в пределах исследуемой территории, дифференциация распространения рассмотренных микроэлементов весьма слабая. Это свидетельствует о том, что в условиях выхода коренных пород на поверхность, малой мощности четвертичных отложений, отсутствия техногенных источников поступления микроэлементов, ландшафтные факторы (рельеф, растительность, почвы) дифференциации содержания элементов отходят на второй план, а ведущая роль переходит к основным геохимическим (рН и Eh среды) и литосферным факторам.

Авторы признательны коллективу кафедры региональной геологии и истории Земли геологического факультета МГУ, а также руководству Крымской научно-учебной практики за всестороннюю помощь при проведении полевых исследований и предоставление картографических и фотоматериалов.

### **Литература**

1. Барабошкина Т.А. Методологические аспекты эколого-геохимического картографирования. // Разведка и охрана недр. 2001, № 6, с. 40–43.
2. Барабошкина Т.А., Зилинг Д.Г. Методические подходы к оценке геохимического экологического состояния литосферы. // Геоэкология. 2000, № 3, с. 264–273.
3. Березкин В.Ю., Барабошкина Т.А. Картографирование почвенного покрова территории междуречья рек Бодрака и Качи (Горный Крым). // III съезд Докучаевского общества почвоведов. Книга 3. – М.: 2000, с. 15–16.
4. Буренков Э.К., Головин А.А., Филатов Е.И. Комплексное геохимическое картирование: Основы технологии. Прикладная геохимия. Вып. 1. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 28–46.
5. Буренков Э.К., Головин А.А., Филатов Е.И. Методические аспекты геохимического и эколого-геохимического картирования. // Отечественная геология, 1993, № 7, с. 15–19.
6. Голованов Д.Л., Барабошкина Т.А., Никитин М.Ю. Программа создания ГИС природных комплексов Крымского учебно-научного полигона МГУ. / IV Международная конференция «Новые идеи в науках о земле». Том I. – М.: МГГА, 1999, 174 с.

7. *Ермаков В.В.* Биогеохимические провинции: концепции, классификация и экологическая оценка. // Основные направления геохимии. – М.: 1965, 195 с.
8. *Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л.* Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях. // Успехи химии, т. 70, вып. 6, 2001, с. 429–463.
9. *Инструкция* по составлению и подготовке к изданию листов государственной геологической карты Российской Федерации масштаба 1:200 000. – М.: Роскомнедра, 1995, 244 с.
10. *Ковальская Г.А.* Количественная интерпретация результатов измерения интенсивности линий характеристического спектра биологических образцов. / Сибирский экологический журнал. 2000, т. 7, № 1, с. 93–96.
11. *Ковальская Г.А., Савченко Т.И., Чанкина Ш.И.* Особенности элементного анализа природных образцов с повышенным содержанием кальция методом РФА СИ. Материалы Российской конференции по использованию синхротронного излучения СИ 2002. – Новосибирск: 2002, с. 74–75.
12. *Комплексные* полевые эколого-геологические исследования бассейна реки Бодрак. / Барабошкина Т.А., Березкин В.Ю., Ермаков В.В. // Полевые студенческие практики в системе естественнонаучного образования вузов России и зарубежья. – СПб: 2002, с. 13–15.
13. *Ландшафтно-геохимическая* карта Украины (1:1500000). / В.И.Почтаренко, В.П.Иванчиков. – Киев: 1994.
14. *Ландшафтно-геохимические условия* междуречья рек Качи и Бодрак (Горный Крым; Учебно-Научный полигон им. А.А.Богданова) / А.А.Лошкарева, В.Ю.Березкин, Г.А.Ковальская, К.П.Куценогий // Геологи XXI века. Материалы Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых специалистов. – Саратов: Изд-во СО ЕАГО, 2002, с. 330–333.
15. *Ландшафтно-эпидемиологический атлас* Европейской части СССР, Урала и Крымской области. – М.: 1987.
16. *Мазарович О.А., Милеев В.С. (ред.)*. Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма. Т. 1, 2. – М.: МГУ, 1989.
17. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. – М.: Астерия-2000, 1999, 756 с.
18. *Эколого-геологические карты.* / В.Т.Трофимов, Д.Г.Зилинг, Т.А.Барабошкина, М.А.Харькина // Под. ред. В.Т.Трофимова. – СПб.: Изд-во С-Пб. Ун-та, 2002, 132 с.
19. *Эколого-геохимические особенности* района Крымской геологической учебной практики и их картографическое отображение. / Барабошкина Т.А., Голованов Д.Л., Сафронова Н.С. и др. // Гидрогеология, инженерная геология, экологическая геология на рубеже третьего тысячелетия: новые идеи и перспективы. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1999.
20. *Varaboshkina T.A., Loshkareva A.A., Berezkin V.U.* Ecological geochemical conditions of a country between Kacha and Bodrack. // Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century, Krakov, Poland. 2001, p. 1027–1029.
21. *Baryshev V., Kulipanov G., Skrinisky A.* Handbook on Synchrotron Radiation. Elsevier Science. Publ. B.V., vol. 3, 1991, p. 641–688.
22. *Baryshev V.B., Kulipanov G.N., Skrinisky A.N.* Review of X-Ray fluorescent analysis using synchrotron radiation. // Nucl. Instr. & Meth. in Physics Research. A246, 1986, p. 739–750.
23. *Study of ecological-geochemical conditions* Mountain Crimea and their mapping. / Klueva O.A., Varaboshkina T.A., Safronova N.S., Golovanov D.L. // The fourth conference on geochemistry. Alexandria, September 15–16, 1999, p. 83–85.

Е. Н. Пермяков, М. В. Эйрш

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ  
РАЗНОВИДНОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТА  
(ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ)**

*ЦНИИГеолнеруд, Казань, Россия*

Приводятся результаты мессбауэровских исследований мономинеральных фракций монтмориллонитов, выделенных из бентонитовых глин месторождений различного генезиса. Выявлена связь между мессбауэровскими параметрами спектров и кристаллохимической структурой минерала. Наличие различных форм ионов железа, входящих в структуру монтмориллонита, объясняется вариациями состава катионов и анионов их ближайшего окружения.

Выявлена связь между мессбауэровскими параметрами спектров и кристаллохимической структурой минерала. Наличие различных форм ионов железа, входящих в структуру монтмориллонита, объясняется вариациями состава катионов и анионов их ближайшего окружения.

Монтмориллонит – минерал группы смектитов, обладает кристаллохимической структурой, включающей как единое целое силикатные слои и гидратно-ионные прослои [7, 14]. Специфическая кристаллохимия минерала выявляется прежде всего в широких вариациях изоморфных замещений ионов в октаэдрической и тетраэдрической сетках силикатных слоев, предельно малых размерах частиц-кристаллитов.

Высокая дисперсность монтмориллонита и полиминеральность глин затрудняют изучение кристаллохимических разновидностей минерала традиционными методами химического и структурного анализа. Новые возможности открывает применение метода ЯГР-спектроскопии. По мессбауэровским спектрам определяют внутрикристаллические параметры, характеризующие валентность, структурное состояние и положение ионов железа. Благодаря высокой чувствительности определений и зависимости структурного состояния ионов железа от состава анионов и катионов ближайшего окружения, можно делать выводы о тонких кристаллохимических особенностях минеральных индивидов в составе отдельных образцов и в конечном итоге выделить кристаллохимические разновидности минерала.

Мессбауэровский спектр монтмориллонита представляет дублет линий с уширенными компонентами. Спектры обработаны на ЭВМ по программе [6], в которой наложено условие симметричности лоренцевых линий в каждом дублете. В спектрах ряда монтмориллонитов наряду с двумя дублетами ионов  $Fe^{3+}$  выделяется дублет ионов  $Fe^{2+}$ . При традиционной расшифровке спектров, по аналогии с другими минералами-силикатами, дублет линий раскладывают на два дублета лоренцевых линий, соответствующих двум неэквивалентным положениям ионов  $Fe^{3+}$ . В ряде работ наличие двух квадрупольных расщеплений объясняют тем, что ионы железа заселяют цис- и трансоктаэдры в пропорции 2:1 [8, 17]. Однако

этой точке зрения противоречат данные структурных исследований. Так, для нонтронитов установлено, что позиции трансоктаэдров являются вакантными, хотя также выделяются две формы ионов  $Fe^{3+}$  с различными квадрупольными расщеплениями [4, 13]. В монтмориллонитах возможны заселения катионами как цис-, так и трансоктаэдров одновременно в различных соотношениях [10]. Другая точка зрения связывает наличие двух форм ионов  $Fe^{3+}$ , отличающихся по значениям квадрупольных расщеплений, с вариациями состава катионов и анионов ближайшего окружения [4, 12], которая и взята за основу в данной работе.

Нами изучено более 40 мономинеральных фракций монтмориллонитов, выделенных методом седиментационного анализа водных суспензий бентонитовых глин различных месторождений. Для исключения влияния свободных солей при фракционировании используемые нами образцы в суспензии подвергались ультразвуковой обработке и выделялись две, три фракции. Самая тонкая фракция анализировалась на присутствие свободных солей и вносилась поправка в исходные данные химанализа. В табл. 1 приведены мессбауэровские параметры и заселенности различных структурных положений ионами железа (изомерный сдвиг приведен относительно  $Co-57$  (Cr)). Наибольшую информацию дают параметры квадрупольного расщепления ( $\Delta$ мм/с), величина которого отражает степень искажения симметрии полиэдров, заселенных ионами железа. Четко выделились два типа монтмориллонитов с пониженными и повышенными значениями обоих квадрупольных расщеплений ионов  $Fe^{3+}$  (см. табл. 1), что соответствует двум кристаллохимическим разновидностям монтмориллонитов. Специфика кристаллохимии отдельных монтмориллонитов и их разновидностей выделяется при сопоставлении мессбауэровских параметров со структурными кристаллохимическими формулами, рассчитанными для мономинеральных фракций ряда монтмориллонитов (табл. 2). Расчет формул выполнен по методике [2] с учетом возможных изменений в составе анионного каркаса структуры.

*Разновидность монтмориллонитов с пониженными значениями квадрупольных расщеплений ( $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ ).* Мессбауэровские параметры этих монтмориллонитов характеризуются значениями квадрупольных расщеплений  $0,3 < \Delta_1 < 0,4$  (мм/с) и  $0,7 < \Delta_2 < 0,95$  (мм/с). Указанные значения получены для монтмориллонитов из бентонитов месторождений Таганское, Динозавровое, Григорьевское, Черкасское, относимые к осадочному генезису [3]. Кристаллохимические формулы этих монтмориллонитов указывают на наличие изоморфных замещений в тетраэдрической сетке ( $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$ ), т.е. их можно рассматривать как бейделлитизированные монтмориллониты. Для них значения  $\Delta_1$  минимальны и близки по величине к найденным у нонтронитов [4]. В работе [4] расчетным путем было показано, что значения, соответствующие  $\Delta_1$  в нонтроните, получаются при окружении ( $Fe^{3+}$ ) ионами  $(Al^{3+} Fe^{3+})_{VI}$  и  $(Si^{4+})_{IV}$ . Из кристаллохимических формул указанных монтмориллонитов следует, что и в их структуре подобное окружение ионов  $Fe^{3+}$  наиболее вероятно. Согласно данным

Таблица 1

## Мессбауэровские параметры монтмориллонитов

№ п/п	Месторождение, фракция (мкм), шифр, условия обработки	$\Delta_1$	$\delta_1$	$\Gamma_1$	$\Pi_1$	$\Delta_2$	$\delta_2$	$\Gamma_2$	$\Pi_2$	$\Delta_3$	$\delta_3$	$\Gamma_3$	$\Pi_3$	$\Delta$	$\delta$	$\Gamma$	$\Pi$
1	Татанское, <0,1, 14 гор.	0,33	0,50	0,38	44	0,80	0,49	0,52	56								
2	" 1-0,1, 14 гор.	0,31	0,51	0,38	48	0,72	0,50	0,44	52								
3	Динозавровое, <0,1 пр. 34	0,29	0,49	0,35	36	0,74	0,50	0,51	64								
4	" 1-0,1 пр. 34	0,30	0,43	0,41	57	0,81	0,43	0,50	43								
5	Григорьевское 1-0,1 обр. 28	0,30	0,51	0,40	50	0,70	0,50	0,54	50								
6	Даш-Салахлинское, <0,1 пр. 1	0,41	0,50	0,50	65	0,89	0,51	0,50	35								
7	Наурузское, <0,1 пр. 71	0,40	0,49	0,44	70	0,76	0,51	0,45	30								
8	" прогрев 150°C	0,35	0,44	0,40	63	0,90	0,52	0,47	37								
9	" прогрев 350°C	0,30	0,43	0,41	55	0,84	0,51	0,50	45								
10	Гумбринское, 0,01-0,1 обр. 4	0,40	0,50	0,45	65	0,95	0,48	0,50	35								
11	" прогрев 150°C	0,37	0,57	0,36	48	0,92	0,55	0,51	52								
12	" насыщ. H <sub>2</sub> O	0,40	0,58	0,39	58	1,00	0,55	0,51	42								
13	" прогрев 350°C	0,38	0,52	0,37	44	0,94	0,53	0,53	56								
14	" насыщ. H <sub>2</sub> O	0,39	0,53	0,38	52	1,04	0,54	0,52	48								
15	Кустанайское, 0,01-0,1 пр. 44	0,47	0,48	0,45	70												
16	Азкамарское, <0,1	0,46	0,49	0,43	66					1,00	0,50	0,51	34				
17	" прогрев 150°C	0,48	0,52	0,47	77					0,99	0,57	0,50	23				
18	" насыщ. H <sub>2</sub> O	0,51	0,54	0,51	79					1,09	0,60	0,51	21				
19	Азкамарское, <1	0,54	0,55	0,46	72					1,13	0,59	0,50	28				
20	" прогрев 150°C	0,52	0,54	0,49	68					1,14	0,59	0,50	32				
21	" прогрев 350°C	0,63	0,56	0,50	63					1,42	0,60	0,50	37				
22	Вайомингское, <0,1	0,46	0,55	0,49	60					1,00	0,59	0,51	40				
23	Белла-Форш, оливково-зеленый	0,56	0,52	0,50	47					1,09	0,56	0,50	20				
24	Татанское, 0,1, 12 гор.	0,58	0,48	0,46	70					1,22	0,58	0,41	22				
25	Даш-Салахлинское, 0,1 пр. 20	0,42	0,51	0,43	58					1,15	0,55	0,52	32				
26	" прогрев 150°C	0,46	0,54	0,46	65					1,32	0,61	0,53	25				
27	" прогрев 350°C	0,55	0,51	0,53	66					1,38	0,57	0,53	27				
28	" гидразин	0,40	0,50	0,47	53					1,01	0,57	0,37	17				
29	Саригюхское, <0,1 обр. 3	0,44	0,55	0,44	65					1,32	0,57	0,51	25				
30	" <0,1 пр. 255	0,46	0,55	0,44	57					1,28	0,53	0,56	32				
31	" прогрев 350°C	0,44	0,59	0,47	45					1,41	0,56	0,56	33				
32	Куриновское, 1-0,1 пр. 182	0,50	0,50	0,50	66					1,20	0,60	0,50	24				
33	Асханское, *Ф*	0,52	0,51	0,53	75					1,31	0,54	0,33	15				

## Кристаллохимические формулы монтмориллонитов

№ п/п	Месторождение, фракция (мкм), шифр	Межслоевые катионы				Катионы октаэдрической сетки				Катионы тетраэдр- рической сетки			Анионы	
		Na	K	Ca	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>		
1	Таганское, <0,1, 14 гор.	0,24	0,01	0,09	1,39	0,29	0	0,31	3,78	0,22	9,98	2,02		
2	" , 1-0,1, 14 гор.	0,18	0,01	0,08	1,40	0,29	0,01	0,30	3,86	0,14	10,0	2,0		
3	Динозавровое, <0,1 пр. 34	0,33	0,01	0,10	1,29	0,43	0,01	0,27	3,83	0,17	10,05	1,95		
4	" , 1-0,1 пр. 34	0,09	0,01	0,11	1,34	0,40	0	0,26	3,95	0,05	9,97	2,03		
5	Гумбрийское, 1-0,1 обр. 4	0,02	0,03	0,15	1,36	0,36	0	0,28	4,0	0	9,98	2,02		
6	Азкамарское, <0,1	0,25	0,08	0,07	1,42	0,33	0,01	0,19	4,0	0	10,18	1,82		
7	" , <1	0,22	0,09	0,09	1,52	0,31	0	0,15	3,89	0,11	10,09	1,91		
8	Вайомингское, <0,1	0,27	0,01	0,03	1,57	0,22	0,02	0,18	4,01	0	10,20	1,80		
9	" , голубовато-серый	0,37	0,04	0,03	1,56	0,24	0,13	0,06	3,88	0,12	9,99	2,01		
10	Белла-Форш, толубовато-серый	0,34	0,04	0,04	1,59	0,22	0,12	0,06	3,89	0,11	10,02	1,98		
11	" , оливково-зеленый	0,33	0,02	0,02	1,61	0,21	0,04	0,13	3,89	0,11	10,10	1,90		
12	Даш-Салахлинское, <0,1 пр. 206	0,30	0,06	0,05	1,30	0,32	0,05	0,31	4,0	0	10,12	1,88		
13	Саригюхское, <0,1 обр. 3	0,26	0,07	0,11	1,24	0,43	0,04	0,27	4,0	0	10,18	1,92		
14	" , <0,1 обр. 255	0,33	0,07	0,06	1,33	0,31	0,05	0,28	4,02	0	10,15	1,85		
15	Курцовское, 1-0,1 пр. 182	0,03	0,03	0,24	1,37	0,46	0,01	0,15	4,0	0	10,07	1,93		
16	Асканское, <0,1 пр. 4	0,26	0,09	0,09	1,40	0,42	0,02	0,15	3,99	0,01	10,17	1,83		
17	Даш-Салахлинское, <0,1 пр. 1	0,37	0,03	0,06	1,21	0,42	0	0,35	3,90	0,10	10,02	1,98		

ЯГР-спектроскопии доля ионов  $Fe^{3+}$  с квадрупольным расщеплением  $\Delta_1$  обычно преобладает (см. табл. 1, графа П<sub>1</sub>). Более высокое значение квадрупольного расщепления  $\Delta_2$  для второго структурного положения ионов  $Fe^{3+}$  может быть связано с катионным окружением, обусловленным изоморфными замещениями  $(Al^{3+}, Fe^{3+})_{VI}$  на  $(Mg^{2+})_{VI}$  и  $(Si^{4+})_{IV}$  на  $(Al^{3+})_{VI}$ . На рис. 1 приведены графические зависимости величины  $\Delta_2$  от содержания (в %) катионов  $Mg^{2+}$  в октаэдрической и  $Al^{3+}$  в тетраэдрической сетках. Выявляются близкие к прямой зависимости, которые описываются соответствующими уравнениями:

$$\Delta_2 = 0,02(Mg^{2+}_{VI}) + 0,5. \quad (1)$$

$$\Delta_2 = 0,04(Al^{3+}_{IV}) + 0,6. \quad (2)$$

Уравнение зависимости квадрупольного расщепления от суммарного замещения в октаэдрической и тетраэдрической сетках имеет вид:

$$\Delta_2 = 0,04(Mg^{2+}_{VI} + Al^{3+}_{IV}). \quad (3)$$

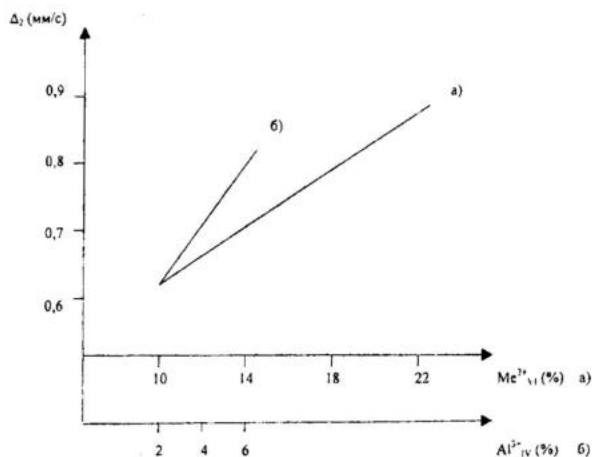


Рис. 1. Зависимость величины квадрупольного расщепления от степени изоморфизма. а — в октаэдрической сетке структуры монтмориллонита, б — в тетраэдрической.

Для всех уравнений коэффициент корреляции выше 0,9. Уравнения (1–3) позволяют рассчитать вклад в  $\Delta_2$  от ионов  $Fe^{3+}$ , имеющих то или иное ближайшее катионное окружение. Из двух первых уравнений следует, что величина  $\Delta_2$  и, следовательно, степень искажения полиэдров, заселенных ионами  $Fe^{3+}$ , вдвое сильнее зависит от изоморфизма в тетраэдрах, чем в октаэдрах. Этот результат согласуется с известным положением о том, что более сильное влияние на параметр  $b$  кристаллической решетки слоистых алюмосиликатов оказывает изоморфизм в тетраэдрах [9].

Разновидность монтмориллонитов с повышенными значениями квадрупольных расщеплений ( $\Delta_1$  и  $\Delta_3$ ). Мессбауэровские параметры этих монтмориллонитов характеризуются значениями квадрупольных расщеплений  $0,4 < \Delta_1 < 0,5$  (мм/с) и  $1,0 < \Delta_3 < 1,4$  (мм/с). Повышенные значения обоих квадрупольных расщеплений в сравнении с ранее описанной разновидностью свидетельствуют о более значительном искажении поли-

эдров, заселенных обеими формами ионов  $Fe^{3+}$ . Кристаллохимические формулы этих монтмориллонитов указывают на наличие дефицита вследствие депротонизации некоторой части  $OH^-$  групп. Вместе с тем, выделяются две кристаллохимические разности, отличающиеся по наличию или отсутствию в структуре ионов  $Fe^{2+}$ . Монтмориллониты, в которых отсутствует закисное железо, входят в состав бентонитов вулканогенно-осадочного происхождения, для которых характерны относительно невысокие значения  $\Delta_3$ , а включающие  $Fe^{2+}$  — преимущественно в бентониты типичных месторождений гидротермального генезиса (Асканское, Саригюхское, Даш-Салахлинское).

Вероятной общей причиной повышенных значений  $\Delta_1$  и  $\Delta_3$  является появление, по крайней мере, некоторой части ионов  $Fe^{3+}$  в структуре монтмориллонитов за счет окисления ионов  $Fe^{2+}$  на стадии формирования глинистых пород. Такие ионы  $Fe^{3+}$  наследуют несвойственное им структурное положение и соответственно выявляются, судя по величинам  $\Delta_1$  и  $\Delta_3$ , в наибольшем искажении полиэдров. Для формы ионов  $Fe^{3+}$  с максимальным квадрупольным расщеплением  $\Delta_3 > 1,0$  мм/с должны быть дополнительные причины локального характера, приводящие к возрастанию градиента электрического поля на ядре иона  $Fe^{3+}$ . Высказано предположение [5], что причиной аномально большего квадрупольного расщепления может быть локализация избыточного отрицательного заряда на части  $OH^-$  групп при размещении катионов компенсаторов заряда в гидратных прослоях. В большей степени это должно быть выражено у монтмориллонитов с гетеровалентным изоморфизмом в октаэдрической сетке. Второй вероятной причиной сильного искажения зарядовой симметрии окружения иона  $Fe^{3+}$  может быть депротонизация части гидроксильных групп.

В изученных монтмориллонитах относительная доля ионов  $Fe^{3+}$  с квадрупольным расщеплением  $\Delta_3$ , которые отнесены к положению  $P_3$ , варьирует в широких пределах (см. табл. 1). На рис. 2 приведена зависимость доли ионов  $Fe^{3+}$  в положении  $P_3$  от степени депротонизации гидроксильных групп, которая описывается уравнением:

$$P_3 = 120 (2 - OH^- \text{ ф.е.}) + 13,8 \text{ с коэффициентом корреляции } r = 0,84. \quad (4)$$

Характерным свойством ионов  $Fe^{3+}$  в положении  $P_3$  является обратимость реакции восстановления ↔ окисления. В восстановительной среде, например, в щелочном растворе гидразина, ионы  $Fe^{3+}$  этой формы переходят в  $Fe^{2+}$ . Такой механизм обнаружен нами для монтмориллонита из месторождения Даш-Салахлы [5]. После частичного восстановления ионов  $Fe^{3+}$  этой формы величина  $\Delta_3$  уменьшилась с 1,15 мм/с до 1,01 мм/с, т.е. в первую очередь оказались восстановленными ионы  $Fe^{3+}$ , заселявшие наиболее искаженные полиэдры. Обработка таких образцов раствором  $H_2O_2$  привела к обратимому окислению ионов  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  с параметрами, характерными для последних в том же образце перед его обработкой гидразином. Полученные нами данные хорошо согласуются с результатами изучения процессов восстановления ↔ окисления ионов железа в вайомингском бентоните [16]. В этой работе указывается, что реакция восста-

новления при действии раствора гидразина включает присоединение одного протона на каждый ион  $\text{Fe}^{3+}$  и сопровождается реакцией протонизации кислорода октаэдрической сетки. Естественно ожидать, что протон легко и в первую очередь будет присоединяться к кислородам ранее депротонизированных гидроксильных групп из окружения ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Такой механизм согласуется с описанным нами фактом первоочередного восстановления этих ионов в  $\text{P}_3$ .

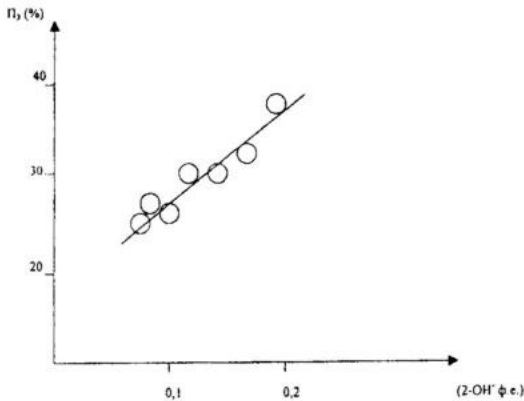


Рис. 2. Зависимость заселенности ионами  $\text{Fe}^{3+}$  положения  $\text{P}_3$  от степени депротонизации структуры монтмориллонита.

Действие восстановителя дитионита идет, как указывают авторы, по иному механизму. В этом случае восстанавливаются, судя по приведенным в этой работе данным, преимущественно ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , находившиеся по нашей классификации

в  $\text{P}_1$  с  $\Delta_1$ . Величина квадрупольного расщепления образовавшихся ионов  $\text{Fe}^{2+}$  при этом оказалась равной 2,54 мм/с.

Таким образом, полиэдры, заселенные ионами  $\text{Fe}^{2+}$  за счет восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , находившихся в положении  $\text{P}_3$ , оказываются искаженными в значительно меньшей степени, чем заселенные за счет ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из положения  $\text{P}_1$ . Этот факт можно объяснить тем, что позицию  $\text{P}_3$  ионы  $\text{Fe}^{2+}$  занимали в структуре монтмориллонита еще на стадии его кристаллизации и им соответствовало подходящее анионное и катионное окружение. На последующей стадии формирования глинистых пород ионы  $\text{Fe}^{2+}$  постепенно окислялись до ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , занявших те же структурные положения, но уже в сильно искаженных полиэдрах. У отдельных образцов монтмориллонитов даже в пределах одного месторождения относительная доля окисленных и сохранившихся ионов  $\text{Fe}^{2+}$  весьма различна (см. табл. 1, 2).

Наряду с описанным механизмом окисления ионов железа, связанным с депротонизацией гидроксильных групп, не исключено действие механизма окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , сопровождающегося для сохранения электронейтральности силикатных слоев, переходом некоторой части этих ионов в форму отдельной фазы гидроксида железа. Такой механизм описан, например, при окислении биотитов [1]. Показательно, что для ряда образцов бентонитов Асканского месторождения при обработке мессбуаэровских спектров выявляются линии небольшой интенсивности, соответствующие по своим параметрам фазе свободного оксида железа. Вместе с тем, у ряда образцов монтмориллонита этого месторождения, особенно с низ-

кой долей  $Fe^{2+}$ , наблюдаются наиболее высокие значения  $\Delta_1$  и  $\Delta_3$ . Это может быть обусловлено появлением вследствие удаления части ионов железа дополнительных вакансий в октаэдрической сетке в ближайшем окружении сохранившихся ионов  $Fe^{3+}$ , что также должно приводить к увеличению искажения заселенных ими полиэдров.

Процесс постепенного окисления ионов  $Fe^{2+}$  обнаружен в природных условиях и описан для бентонитов месторождения Белла-Форш и Вайоминг [15]. Снизу вверх по разрезу пласта наблюдалось изменение цвета глины от голубовато-серого до оливково-зеленого. Химический состав монтмориллонита остается тем же, за исключением уменьшения соотношения  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . Более окисленные глины проявляют в 1,5–2 раза большее набухание в контакте с водным раствором. Произведенный нами пересчет данных химического анализа монтмориллонита из Белла-Форш, выделенного из глины оливково-зеленого цвета, также выявил депротонизацию части гидроксильных групп (см. табл. 2).

Действие механизма обратимой реакции протонизации ↔ депротонизации и активная роль в ней части ионов  $Fe^{3+}$  четко выявляется при адсорбции органических катионов красителя бензидина. Установлено также, что глубина протекания этой реакции зависит от степени гидратации глины и тем самым кислотности гидратно-ионных прослоев [18].

Своеобразие кристаллохимии монтмориллонита, обусловленное структурно-энергетическим единством силикатных слоев и гидратно-катионных прослоев доказывается также изменением величин квадрупольных расщеплений ионов  $Fe^{3+}$  при дегидратации глинистых частиц. Из табл. 1 следует, что у ряда монтмориллонитов уже после дегидратации нагреванием при  $150^\circ C$  обнаруживается возрастание квадрупольных расщеплений, особенно  $\Delta_2$  и  $\Delta_3$ . Еще более выражен этот эффект после нагревания образцов до  $350^\circ C$ , когда удалена вся молекулярно-связанная вода.

Ранее, с применением метода электронной микродифракции, нами было установлено [11], что при полной дегидратации базальных поверхностей монтмориллонита происходит возрастание параметра  $b$  до предельного значения, соответствующего расчетному для этого параметра у свободной кремнекислородной сетки. Это явление было объяснено тем, что после удаления молекул воды, вследствие вхождения межслоевых катионов в гексагональные отверстия кремнекислородных сеток силикатного слоя, прекращается действие механизма разворота тетраэдров и подгонки размеров тетраэдрических сеток к октаэдрической. Структура силикатного слоя и, особенно меньшей по величине октаэдрической сетки, переходит в напряженное состояние. Судя по увеличению значений квадрупольных расщеплений, это проявляется и в локальном искажении полиэдров, заселенных ионами  $Fe^{3+}$ . Из мессбауэровских данных (см. табл. 1) следует, что в большей степени искажаются полиэдры с ионами  $Fe^{3+}$ , находящимися в положениях  $P_2$  и  $P_3$ . Следовательно, при любом из описанных выше механизмов это возрастание квадрупольного расщепления ионов  $Fe^{3+}$  обусловлено наличием в их ближайшем анионном окружении атомов кисло-

рода с локально нескомпенсированными зарядами и тем, что в их компенсации участвуют не только катионы, но и молекулы воды гидратно-катионных прослоев. Прогретье до 150°C образцы глин первой разновидности монтмориллонитов после охлаждения и смачивания водой обычно обратимо переходят в состояние с величинами квадрупольных расщеплений, близкими к значениям в исходной непрогретой глине. У второй разновидности после такого прогрева обратимость неполная. После прогрева до 350°C у обеих разновидностей последующее увлажнение глины не обеспечивает обратимого восстановления исходных значений  $\Delta_1$  и  $\Delta_3$ .

Таким образом, многообразие форм ионов железа в структуре монтмориллонитов и вместе с тем высокая чувствительность мессбауэровской спектроскопии к внутрикристаллическому структурно-энергетическому состоянию ионов железа позволяют устанавливать тонкие кристаллохимические особенности этого минерала с весьма лабильной структурой. Выделены две кристаллохимические разновидности монтмориллонитов. Первая отличается пониженными значениями квадрупольных расщеплений ионов  $Fe^{3+}$ , связанных более или менее симметричным ближайшим катионным окружением. К этой разновидности относятся преимущественно монтмориллониты, выделенные из бентонитовых глин месторождений осадочного генезиса. Вторая разновидность отличается повышенными значениями квадрупольных расщеплений ионов  $Fe^{3+}$ , что связано с частичной депротонизацией  $OH^-$  групп. Внутри этой разновидности выделена разновидность, в которой присутствуют ионы  $Fe^{2+}$ . К этой разновидности относятся монтмориллониты, выделенные из бентонитов вулканогенно-осадочного и гидротермального генезиса. Примесные минералы, включающие ионы железа с иными значениями мессбауэровских параметров, в отличие от химического анализа таким определением не мешают. Обеспечивается набор объективных данных для установления генезиса монтмориллонитов в месторождениях бентонитов, а также для контроля и прогноза свойств бентонитового сырья при его использовании в различных технологических процессах.

### Литература

1. Багин В.И., Гендлер Т.С., Дайняк Л.Г. Температурные превращения в биотите. // Физика земли, 1976, № 9, 66 с.
2. Борнеман-Старынкевич И.Д. Руководство по расчету формул минералов. — М.: Наука, 1964.
3. Генетические типы и закономерности распространения месторождений бентонитов в СССР. / Н.В.Кирсанов, М.А.Робеев, А.А.Сабитов и др. — М.: Недра, 1981, 214 с.
4. Дайняк Л.Г., Букин А.С., Дриц В.А. Интерпретация мессбауэровских спектров диоктаэдрических  $Fe^{3+}$ -содержащих слоистых силикатов. // Кристаллография, 1984, № 2, с. 304–311.
5. Изучение взаимосвязей мессбауэровских характеристик изоморфных ионов железа в монтмориллонитах с кристаллохимией и генезисом минерала. / М.В.Эйриш, Ш.Ш.Башкиров, Е.Н.Пермяков, А.Б.Либерман. Труды IV Всесоюзного симпозиума по изоморфизму. — Элиста: 1977.

6. Костерина И.К., Храмов А.С. Определение параметров сверхтонкой структуры гамма-резонансных спектров на ЭВМ. I. Сверхтонкое электрическое монопольное и квадрупольное взаимодействие. Рук. деп. в ВИНТИ № 3456-82, 15 с.
7. Кристаллохимические и структурные особенности монтмориллонита и их влияние на свойства бентонитовых глин. / М.В.Эйриш, З.Н.Эйриш, В.М.Беззубов, Н.В.Евдокимова, Е.Н.Пермяков. // Бентониты. — М.: Наука, 1980, с. 117–125.
8. Малышева Т.В. Эффект мессбауэра в геохимии и космохимии. — М.: Наука, 1975.
9. Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. Ред. Г.В.Бриндли. — М.: ИЛ, 1955, 402 с.
10. Ципурский С.И., Дриц В.А. Особенности распределения катионов в 2:1 слоях диоктаэдрических смектитов (по данным электрографии). // Минерал. журнал, 1984, № 1, с. 3–16.
11. Эйриш М.В. Изучение кристаллической структуры органо-монтмориллонитовых комплексов с применением методов электронной микроскопии и микродифракции. // Литология и полезные ископаемые, № 4, 1976, с. 144–153.
12. Эйриш М.В., Двореченская А.А. Исследование положения и роли ионов  $Fe^{3+}$  в структуре глинистых минералов методом ЯГР-спектроскопии. // Геохимия, 1976, № 4, с. 597–606.
13. Goodman B.A., Russel J.D., Fraser F.R. and Woodhams F.W.D. A mossbauer and J.R. spectroscopic study of the structure of nontronite. // Clays and Clay minerals, 1976, v. 24, № 2, pp. 53–59.
14. Eirish M.V., Tretyakova L.J. The role of sorptive layers in the formation and change of crystal structure of montmorillonite. — Clay Minerals, 1970, v. 8, pp. 255–263.
15. Margaret D.Foster. Geochemical studies of Clay minerals: II-relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. // The American Mineralogist, 1953, v. 38, № 11–12, pp. 997–1006.
16. Rozenson J. and Hekker-Kallai L. Reductuon and oxidation of  $Fe^{3+}$  in dioctahedral smectites. Parte I: reduction with hydrazine and dithionite. // Clays and Clay Minerals: 1976, v. 24, № 6, pp. 271–282.
17. Rozenson J. and Heller-Kallai L. Mossbauer spectra of dioctahedral smectites. // Clays and Clay Minerals: 1977, v. 25, № 6, pp. 94–101.
18. Solomon D.H., Loft B.S. and Swift J.C. Reactions catalized by minerals. IV. The mechanism of the benzidin-blue reaction on silicate minerals. // Clay Minerals: 1968, pp. 389–397.

*А.А.Волох, Е.П.Янин*

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО  
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА  
ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕХНОГЕННЫХ АНОМАЛИЙ  
РТУТИ В РЕКАХ**

*ИМГРЭ, Москва*

В статье рассматривается новый способ выявления техногенных аномалий ртути и оценки ее поведения в реках. Он основан на сопряженном изучении распределения металла в эпифитовзвеси и техногенных илах. Для установления миграционной подвижности ртути используется термический атомно-абсорбционный анализ.

***Введение***

В многочисленной группе загрязняющих водные системы веществ особое место принадлежит ртути, входящей практически во все известные списки приоритетных поллютантов. Во многом это связано с ее уникальными эколого-геохимическими и эколого-токсикологическими свойствами: вездесущностью, разнообразием форм миграции и спецификой их преобразования в природных условиях, повышенной возможностью перераспределения и биоаккумуляции в среде обитания, широким и разносторонним спектром негативных воздействий на живые организмы и их популяции. Ртуть является типоморфным элементом техногенных геохимических аномалий, формирующихся в промышленно-урбанизированных, горнорудных и сельскохозяйственных районах, поскольку поступает в окружающую среду с выбросами, сточными водами и отходами самых разнообразных производств и видов человеческой деятельности [7, 12, 14, 17]. Сказанное в значительной мере и определяет актуальность изучения особенностей поступления, процессов перераспределения и специфики поведения ртути в водных экосистемах, что в свою очередь требует своевременного и надежного выявления зон ртутного загрязнения. С рассматриваемой точки зрения эффективно сопряженное изучение распределения ртути в речной эпифитовзвеси (т.е. взвеси, осаждаемой на макрофитах [13, 18]) и техногенных речных илах с использованием термического атомно-абсорбционного метода.

***Район работ и методика исследований***

Работы проводились на р. Нуре в зоне влияния г. Темиртау (Каргандинская область, Казахстан), где расположен химический завод «Карбид» (рис. 1). Общая техногенная эмиссия ртути в окружающую среду, используемой в 1951–1996 гг. на указанном заводе при производстве ацетальдегида, оценивается более чем в 1200 т. Это обусловило формирование в реке протяженной и интенсивной зоны загрязнения ртутью, основ-

ными аккумуляторами которой являются техногенные илы, прослеживаемые в речном русле на расстояние до 100 км ниже города [12]. Мощность илов колеблется в пределах от 0,2–0,3 до 2–3 м. В исследуемый период (летняя межень 1997 г.) ацетальдегидное производство химического завода практически не функционировало. Основными источниками поставки ртути в водную среду являлись сточные воды, сбрасываемые в р. Нуру с очистных сооружений, где металл присутствует в шламах отстойников и осадках сточных вод, находящихся на иловых картах и в отвалах, а также техногенные илы и загрязненные почвы.



Рис. 1. Обзорная схема района (бассейн Нуры, Центральный Казахстан).

Для получения эпифитовзвеси срезанные под поверхность воды экземпляры урути колосистой (*Myriophyllum specatum* L.), без корневой части помещались в полиэтиленовые пакеты и доставлялись в полевую лабораторию, где они высушивались на воздухе (в тени). Затем их размещали на кальке и простым встряхиванием растений отделяли находящийся на них (преимущественно на листьях) твердый материал (эпифитовзвесь); макроскопические частицы перифитона удаляли пластиковым пинцетом. Отбор проб техногенных илов осуществляли буром ТБГ-1 в белые полотняные мешочки; пробы илов высушивали на воздухе (в тени) и просеивали через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм.

Для определения валового содержания и изучения форм нахождения ртути в эпифитовзвеси и илах использовался метод, основанный на непрерывном линейно-ступенчатом температурном сканировании образца с детектированием образовавшейся атомарной ртути на анализаторе

ИМГРЭ-900 [1]. В основу анализатора положен дифференциальный атомно-абсорбционный способ измерения концентраций металла с применением модифицированной схемы эффекта Зеемана.

### Результаты исследований и их обсуждение

В пределах изученного отрезка русла Нуры в техногенных илах и эпифитовзвеси фиксируются очень высокие концентрации ртути, многократно (в десятки и сотни раз) превышающие ее фоновые уровни в природном аллювии, что свидетельствует об интенсивном техногенном загрязнении реки (табл. 1).

Таблица 1

Ртуть в эпифитовзвеси (1) и техногенных илах (2) [15]

Ниже ГКС, км	Компо- нент	Ртуть, вал, мг/кг	$K_C$	Выход ртути (в % от вала) при различных интервалах температуры, °С				
				20-100	100-200	200-300	300-400	400-500
0,05	1	21,36	486	11,2	82,0	2,4	1,4	3,0
	2	33,54	762	9,1	83,7	6,2	0,7	0,3
4,75	1	19,16	436	1,6	82,4	6,8	2,5	6,7
	2	35,19	800	9,1	81,7	8,2	0,7	0,3
6,75	1	17,56	399	7,5	88,9	2,5	0,5	0,6
	2	45,53	1035	16,4	75,3	7,2	0,8	0,3
10	1	9,43	214	28,0	62,5	5,8	2,2	1,5
	2	47,62	1082	37,8	54,6	6,4	0,9	0,4
15	1	3,13	71	18,6	63,5	5,4	3,8	8,7
	2	15,65	356	21,1	74,5	3,5	0,7	0,2
20	1	4,96	113	29,6	56,6	4,6	2,7	6,5
	2	13,15	299	30,5	64,9	3,5	0,7	0,4
25	1	6,53	148	10,6	81,7	2,7	1,4	3,6
	2	7,78	177	43,2	51,8	3,7	0,8	0,5
49	2*	18,44	419	26,3	32,0	37,8	1,6	2,3
	1	0,86	20	24,6	59,2	4,2	4,5	7,5
75	2	5,67	129	38,8	51,5	6,7	1,5	1,5
	1	0,71	16	11,6	56,6	5,2	7,4	19,2
	2	3,73	85	33,3	51,3	11,6	1,9	1,9

*Примечание.* Для илов приведены данные по верхнему 0-60 см слою; значком \* отмечен слой илов 120-170 см; ГКС - Главная канава стоков, по которой осуществляется сброс сточных вод в реку;  $K_C$  - коэффициент концентрации относительно фонового уровня ртути в донных отложениях р. Нуры, равного 0,044 мг/кг [12].

Наиболее интенсивно ртуть накапливается в техногенных илах. Наблюдается также несколько различная пространственная картина распределения зоны ртутного загрязнения в реке, регистрируемая илами и эпифитовзвесью. В частности, максимальные валовые концентрации ртути в эпифитовзвеси фиксируются вблизи места сброса сточных вод (непосред-

ственно ниже ГКС), в техногенных илах — на удалении примерно в 6–10 км (рис. 2). Отмеченные явления закономерны и объясняются различными условиями накопления техногенных илов в русле реки и осаждения взвеси на макрофитах.

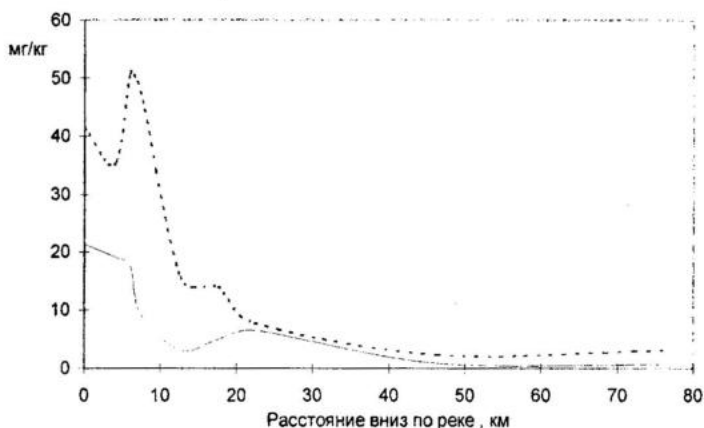


Рис. 2. Ртуть в эпифитовзвеси (сплошная линия) и техногенных илах (точки) р. Нуры.

Техногенные илы, концентрируя ртуть, суммируют эффект длительного техногенного воздействия и отражают пространственную структуру загрязнения, сложившуюся в пределах изученного отрезка реки за много лет, в том числе за тот период, когда поставка металла в реку была очень велика (1960–1980 гг.). Кроме того, особенности накопления илов в значительной мере зависят от гидравлических условий, специфики проявления русловых процессов и геоморфологического строения русла. В частности, участок реки, где наблюдается наиболее интенсивное накопление ртути в илах, характеризуется благоприятными для осадконакопления условиями (наличие меандр, затонин и т.п.), в том числе для осаждения тонких фракций речных наносов, как правило, обогащенных ртутью. Например, если вблизи города доля фракций менее 0,04 мм в речных отложениях (слой 0–60 см) составляет не более 5–7%, то на удалении в 9 км она достигает 22% [12].

Время существования эпифитовзвеси, особенно присутствующей на листьях растений, обычно ограничено вегетационным периодом. Таким образом, особенности пространственного распределения металла в речной эпифитовзвеси являются следствием процессов, непосредственно характерных для периода (сезона) наблюдения, а повышенные концентрации ртути в ней отражают современный (сезонный) уровень техногенного загрязнения водной массы реки. Приуроченность максимальных концентраций ртути в эпифитовзвеси к месту сброса сточных вод свидетельствует о продолжающемся поступлении поллютанта с очистных сооружений. К то-

му же, в силу высокой динамичности речного потока и значительной скорости течения, что типично для зон смешения сточных и речных вод, здесь не наблюдается интенсивного осадконакопления, прежде всего активного осаждения тонкой взвеси. Уруть колосистая, обладающая своеобразными листьями, разделенными на многочисленные нитевидные доли, является хорошим сорбентом для твердого взвешенного материала, поступающего со сточными водами и обогащенного ртутью.

Макрофиты, временно депонируя содержащую в значительных количествах ртуть речную взвесь, участвуют в процессах перераспределения этого металла в водной среде. В свою очередь, эпифитовзвесь является своеобразным источником поступления ртути в водную массу и донные отложения (после отмирания растений), а также непосредственно в водные растения. Известно, что макрофиты занимают особое место в структуре существующих в водных системах пищевых цепей. Так, уруть колосистая имеет важное кормовое значение для водоплавающих птиц, а заросли ее служат зонами концентрации различных беспозвоночных и нереста рыб [5]. Все это указывает на вероятность включения ртути, содержащейся в эпифитовзвеси, в пищевые цепи и на возможность прямого токсического воздействия ее на живые организмы.

В связи с этим возникает необходимость выявления форм закрепления ртути в эпифитовзвеси. Используемый для этих целей метод термического разложения, как правило, не дает прямой информации о формах нахождения металла в исследуемых образцах, а минералого-геохимическая интерпретация получаемых результатов в определенной мере условна, поскольку нельзя однозначно каждый температурный максимум выхода поллютанта связывать с тем или иным его соединением. Не существует и единого мнения в интерпретации выделяемых при различных температурных интервалах форм ртути [2–4, 6, 8–10]. Общим, пожалуй, является тот факт, что большинство исследователей отождествляет с низкотемпературными (температура нагрева образца до 150–200°C) фракциями ртути ее наиболее подвижные (с геохимической точки зрения) формы (элементарная ртуть, «свободная» ртуть и, видимо, легкорастворимые органические соединения), а с высокотемпературными (>350–400°C) – прочно связанные формы (сульфидную и изоморфную ртуть). Промежуточное положение занимают физически сорбированная и хемосорбированная формы ртути. Установлено также, что значимое выделение ртути из природных образцов (минералы, горные породы, естественные почвы, аллювий) при температуре ниже 100°C наблюдается чрезвычайно редко [1, 4, 6], тогда как для загрязненных почв, речных илов, шламов, осадков сточных вод практически всегда фиксируется выход существенной доли подобной фракции ртути [4, 16, 18].

Тем не менее с позиций экспрессности оценки потенциальной миграционной способности ртути в условиях техногенного загрязнения указанный метод имеет определенные достоинства. В общем случае можно условно различать пять групп соединений (форм, состояний, фракций) ртути, отвечающих соответствующим температурным интервалам [15, 18]:

очень мобильные (температура выхода  $<100^{\circ}\text{C}$ ), мобильные ( $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ ), относительно устойчивые ( $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ ), устойчивые ( $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ ), очень устойчивые ( $>400^{\circ}\text{C}$ ) формы. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, вблизи города (на первых 6–7 км) ртуть в эпифитовзвеси находится преимущественно в мобильных формах. Вниз по руслу (при закономерном снижении валовых концентраций) отмечается существенное увеличение относительного содержания очень мобильных форм (соответствующих температурной фракции  $<100^{\circ}\text{C}$ ) и в значительно меньшей степени очень устойчивых форм металла. Практически аналогичное соотношение различных температурных фракций ртути фиксируется в верхних (0–60 см) слоях техногенных илов, в которых по мере удаления от города также происходит увеличение доли ее очень мобильных форм. Максимальный выход фракции ртути, связанной с первым температурным диапазоном, наблюдается в илах ближней к городу зоны (рис. 3). Различия с распределением ртути в эпифитовзвеси проявляются в том, что в верхних горизонтах техногенных илов (т.е. в наиболее динамичной, геохимически активной их части) отмечается менее значимое возрастание доли более устойчивых форм металла, тогда как в глубоких слоях техногенных илов в результате диагенетических процессов наблюдается выраженная тенденция к трансформации мобильных форм ртути в ее более устойчивые соединения.

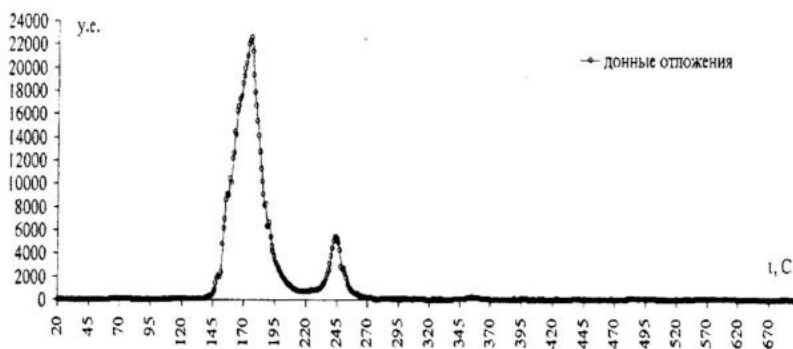


Рис. 3. Кинетика выхода ртути из техногенных илов, отобранных в ближней к городу зоне.

Необходимо отметить, что формы закрепления ртути в образцах природных (естественных) компонентов окружающей среды принципиально иные, нежели в техногенных образованиях. В качестве примера приводится график выхода ртути из образца руды (рис. 4). Как видим, в данном случае доминируют «высокотемпературные» фракции ртути (представленные, судя по всему, изоморфной и сульфидной формами нахождения данного металла). Таким образом, термические спектры, отражающие кинетику выхода ртути из исследуемых материалов, в определенной мере могут использоваться для разделения (идентификации) техногенных и природных аномалий ртути, связанных с различными образованиями [4, 6].

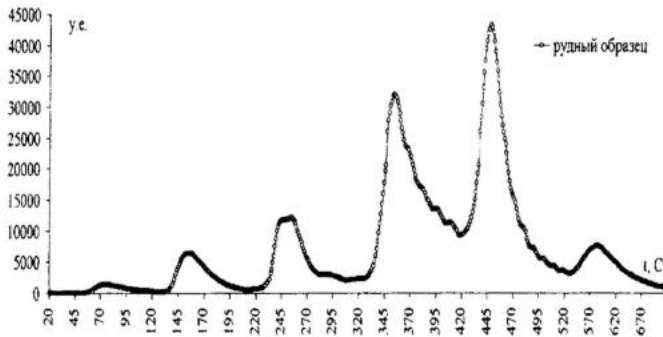


Рис. 4. Кинетика выхода ртути из рудного образца (Красноярский край, золоторудное месторождение) [4].

Заметное увеличение общей концентрации ртути в эпифитовзвеси на участке р. Нуры, удаленном от ГКС примерно на 20 км (см. рис. 3), является, судя по всему, следствием активного осаждения на макрофитах тонкой речной взвеси, образующейся, в частности, при естественном взмучивании техногенных илов, а также результатом выделения из них растворенных соединений металла и последующей их сорбции коллоидами, взвесью и перифитоном, участвующим в образовании эпифитовзвеси. Так, предыдущие участки реки отличаются развитием массового скопления илов с высоким содержанием ртути, что находит отражение на графике распределения в них данного химического элемента. Значение техногенных илов как вторичного источника поставки ртути в водную толщу, эпифитовзвесь и водные растения в определенной мере иллюстрируется табл. 2. Как видим, наблюдается прямая зависимость уровня общего содержания ртути в ряске малой от концентрации металла в техногенных илах (и их вертикальной мощности, вернее, массы, определяющей интенсивность потока выделяющей ртути). Ряска малая — свободно плавающее водное растение и поэтому способна поглощать ртуть только лишь непосредственно из водной массы и(или) из эпифитовзвеси. Это указывает на то, что техногенные илы являются вторичными поставщиками ртути в водную фазу и в эпифитовзвесь, что, в свою очередь, определяет вероятность активного поглощения металла плавающей на поверхности воды ряской.

Отмеченная выше тенденция увеличения доли относительно подвижных форм ртути в ходе ее миграции и участия в седиментационных процессах, судя по всему, достаточно универсальна для условий техногенеза. В частности, об этом свидетельствуют результаты изучения распределения ртути в пробах различных техногенных и техногенно преобразованных отложений, отобранных в своеобразной миграционной цепи, типичной для промышленно-урбанизированных территорий. Так, в ходе очистки сточных вод, при последующей миграции и перераспреде-

лении ртути в окружающей среде происходит трансформация ее форм нахождения, как правило, в сторону увеличения относительного содержания геохимически активных соединений (табл. 3). Например, в шламах полей усреднения (здесь смешиваются бытовые и производственные сточные воды) значительная доля ртути связана с устойчивыми и относительно устойчивыми формами (в сумме – около 43%); доля мобильных соединений составляет 53,5%. В осадках сточных вод доля мобильных и очень мобильных форм ртути заметно возрастает (>63%) и резко снижается количество ее устойчивых и очень устойчивых соединений. В эпифитовзвеси относительные содержания мобильных и очень мобильных соединений ртути еще более увеличиваются (в сумме составляющих более 93%). Аналогичное явление фиксируется для техногенных илов, в которых наблюдается значительный рост доли очень мобильных форм металла.

Таблица 2

**Интенсивность накопления в ряске малой (*Lemna minor L.*) ртути в зависимости от уровня ее содержания в техногенных илах р. Нуры [11]**

Расстояние от Главной канавы стоков, км	Ртуть, мг/кг сухой массы		Максимальная мощность техногенных илов, м
	в ряске	в илах	
8 км, небольшая затонина	0,49	4	0,8
30 км, то же самое	21	200	2,5
Фоновый участок реки	0,05	0,044	Отсутствуют

Таблица 3

**Распределение ртути в различных осадочных образованиях [16]**

Объект	Вал, мг/кг	Выход ртути (% от вала) при различных температурах, С°				
		20–100	100–200	200–300	300–400	400–500
		Шлам	422,61	1,8	53,5	23,2
ОСВ	233,19	32,4	32,7	32,4	2,1	0,4
Эпифитовзвесь	21,36	11,2	82,0	2,4	1,3	3,0
Ил (0–60 см)	47,62	37,7	54,5	6,4	0,9	0,4
Почва (0–10 см)	6,81	1,6	80,8	5,4	4,5	9,7

*Примечание.* Шлам – поля усреднения очистных сооружений г. Темиртау; ОСВ – иловые карты, там же; эпифитовзвесь – р. Нура ниже места сброса стоков, поступающих с очистных сооружений г. Темиртау; ил – р. Нура, там же; почва – пойма ниже г. Темиртау, заливаемая в половодье и паводки.

Техногенные илы отличаются и меньшим относительным содержанием устойчивых и очень устойчивых соединений ртути. В загрязненных (в результате орошения сельскохозяйственных угодий водой из р. Нуры или ее разливов во время половодий и паводков) пойменных почвах доля очень мобильных форм снижается до 1,6%; здесь доминируют мобильные формы ртути (около 81%) и заметно возрастает относительное количество ее устойчивых и очень устойчивых соединений.

## Заключение

Таким образом, сопряженное изучение распределения ртути в различных компонентах водной среды, основанное на применении термического атомно-абсорбционного метода, позволяет установить особенности ее поведения в речной системе. В ходе миграции и перераспределения в окружающей среде ртути, поступающей от техногенных источников загрязнения, происходит трансформация ее форм нахождения. Для эпифитовзвеси и техногенных илов наиболее четко проявлены два противоположных с геохимической точки зрения процесса – более выраженное увеличение относительного содержания очень мобильных соединений и менее проявленное увеличение доли очень устойчивых форм ртути. Это свидетельствует, с одной стороны, о возрастании экологической опасности металла, о возможности его перехода из илов и эпифитовзвеси в раствор речных вод и включения в водные пищевые цепи, с другой – о формировании в руслах рек устойчивых во времени и пространстве зон ртутного загрязнения, фиксируемых техногенными илами. Основным концентратом ртути в загрязненных реках являются техногенные илы. Тем не менее речная эпифитовзвесь, интенсивно накапливая этот металл, играет определенную роль в процессах перераспределения и трансформации его соединений в речной среде. Возможность накопления в эпифитовзвеси ртути следует учитывать при оценках путей поступления ее в водные растения и при изучении распределения поллютанта в пищевых цепях. После отмирания растений эпифитовзвесь служит вторичным источником загрязнения водной массы и участвует в формировании химического состава донных отложений.

## Литература

1. Волох А.А., Колесов А.А., Чернова А.Е. Определение термоформ ртути методом атомной абсорбции. // Геохимические исследования городских агломераций. – М.: ИМГРЭ, 1998, с. 126–132.
2. Жеребцов Ю.Д., Политиков М.И., Сикорский В.Ю. Технология ртутно-метрических поисков рудных месторождений. – М.: Недра, 1992, 176 с.
3. Карасик М.А., Кирикилица С.И., Герасимова Л.И. Атмогеохимические методы поисков рудных месторождений. – М.: Недра, 1986, 247 с.
4. Новокрещенов А.П., Волох А.А. Возможности применения термоформ ртути в экологическом мониторинге. // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 125–129.
5. Пашкевич В.Ю., Юдин Б.С. Водные растения и жизнь животных. – Новосибирск: Наука, 1978, 128 с.
6. Разенкова Н.И., Волох А.А. Виды и формы ртути в природных и антропогенных объектах. // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 99–108.
7. Сагт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990, 335 с.

8. Таусон В.Л., Гелетий В.Ф., Меньшиков В.И. Уровни содержания, характер распределения и формы нахождения ртути как индикаторы источников ртутного загрязнения природной среды. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 1995, т. 3, № 1–2, с. 151–159.
9. Фурсов В.З. Газортутный метод поисков месторождений полезных ископаемых. – М.: Наука, 1983, 205 с.
10. Фурсов В.З., Степанов И.И. О возможности определения формы нахождения ртути в горных породах и рудах путем возгонки при разных температурах. // *Изв. АН КазССР, сер. геол.*, 1967, № 2, с. 90–92.
11. Янин Е.П. Биогеохимическая индикация загрязнения водных систем ртутью. // *Биогеохимические методы при изучении окружающей среды*. – М.: ИМГРЭ, 1989, с. 35–37.
12. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1992, 169 с.
13. Янин Е.П. Эпифитовзвесь – индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами. // *Водные ресурсы*, 1999, 26, № 6, с. 731–734.
14. Янин Е.П. Введение в экологическую геохимию. – М.: ИМГРЭ, 1999, 68 с.
15. Янин Е.П. Ртуть в эпифитовзвеси реки Нуры (Казахстан) как индикатор техногенного загрязнения. // *Геология и геофизика*, 2000, 41, № 7, с. 1074–1077.
16. Янин Е.П. Ртуть в осадках городских сточных вод. // *Эколого-геохимические проблемы ртути*. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 143–152.
17. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). – М.: ИМГРЭ, 2002, 52 с.
18. Янин Е.П. Эпифитовзвесь – новый индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами. – М.: ИМГРЭ, 2002, 51 с.

Ю.В.Алехин<sup>1</sup>, Н.В.Ковальская<sup>2</sup>, Э.И.Мишубаева<sup>1</sup>

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ ОСАЖДЕНИЯ РТУТИ  
НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЯХ ДИФфуЗИОННОЙ  
И ФИЛЬТРАЦИОННОЙ МИГРАЦИИ  
ЕЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ЧЕРЕЗ ЮРСКИЕ СУГЛИНКИ**

<sup>1</sup> МГУ, Москва

<sup>2</sup> ИМГРЭ, Москва

Решение проблем иммобилизации ртутного загрязнения на локальных участках остается в наши дни необходимым для ряда регионов. Работа посвящена экспериментальным исследованиям диффузионной и фильтрационной миграции ртути, получению данных по коэффициентам эффективной диффузии в отсутствие конвективного переноса, при учете возможных фильтрационных потерь, экспериментам по переносу подвижных форм ртути, изучению и выявлению форм миграции ртути в газовой фазе, количественной оценке распределения ртути между фазами, а также особенностям миграции этого элемента в условиях, близких к природным. Полученные из экспериментальных данных оценки природной эмиссии позволят объективно оценить региональную изменчивость потока газовой эмиссии и дать более обоснованные балансовые оценки.

### *Введение*

Проблеме глобального техногенного ртутного загрязнения компонентов окружающей среды посвящено значительное количество публикаций [1, 2, 4, 6, 10–21, 23, 24], ее актуальность несомненна, также как и очевидны противоречия и значительный разброс оценочных величин антропогенного вклада и источников природной эмиссии. Проблеме антропогенного вклада уделяется большое внимание во всем мире в связи с возрастающими потоками эмиссии техногенной ртути, и в ряде публикаций [17, 25–28] утверждается, что этот вклад существенно влияет на глобальный баланс в окружающей среде. Увеличивающаяся общая антропогенная нагрузка на региональные природные комплексы очень часто приводит к тому, что уже имеющаяся в среде обитания человека ртуть переходит в более подвижные и существенно более токсичные формы. Важно учитывать, что в природе развиты процессы взаимного перехода трех валентных форм ртути: элементарной ( $Hg^0$ ) и катионных ( $Hg_2^{2+}$ ), ( $Hg^{2+}$ ), сильно закомплексованных. Они контрастно различаются своей растворимостью и летучестью и поэтому миграционной подвижностью и иммобилизационным накоплением в отдельных геохимических резервуарах и депонирующих средах. Однако работ, посвященных механизмам межрезервуарного обмена и экспериментальных исследований миграционной подвижности, не так много [2, 13, 16, 17, 25].

До сих пор остается достаточное количество предприятий химической промышленности, использующих ртуть и ее соединения в технологи-

ческих процессах. Приангарье в этом отношении испытывает колоссальную нагрузку. На долю Иркутской области, судя по опубликованным оценкам [5], на конец 1998 г. приходилось порядка 1/4 поступлений техногенной ртути в окружающую природную среду Сибири, но роль этого вклада в общем региональном балансе с учетом возможных источников природной эмиссии не вполне ясна. Однако решение проблем иммобилизации ртутного загрязнения на локальных участках данного региона остается в наши дни актуальным и необходимым.

### ***Экспериментальные исследования диффузионной и фильтрационной миграции ртути***

Одним из главных источников поступления техногенной ртути в окружающую среду Иркутской области является ОАО «Усольехимпром» и «Саянскимпром», длительно использовавшего ванны ртутного электролиза для получения каустической соды и сжиженного хлора. Эксплуатация производства с применением технологического процесса, предусматривающего на стадии проектирования потери ртути в окружающую среду до 400 г на тонну готовой продукции, привела за 28 лет к потерям только на ОАО «Усольехимпром» более 1250 т ртути, большая часть которой находится в грунтах под корпусом цеха ртутного электролиза (около 500 т) и в шламоотстойнике [8]. При этом, несмотря на закрытие цеха в 1998 г., продолжается эмиссия паров ртути и ее распространение с водами из зоны загрязнения, в том числе в Братское водохранилище.

Для решения проблем иммобилизации ртутного загрязнения на предприятии «Усольехимпром» появилась необходимость проведения ряда экспериментальных работ по изучению закономерностей миграции подвижных форм ртути, необходимое для расчета транспортных параметров отдельных форм ртути при использовании «стены в грунте» и перекрытии основания цеха электролиза слоем покровных суглинков, являющихся корой выветривания юрских отложений. При таком способе консервации загрязнения на территории цеха электролиза необходимо предварительное экспериментальное получение данных по коэффициентам эффективной диффузии как в отсутствие конвективного переноса, так и при учете возможных фильтрационных потерь. Необходимость отдельного определения миграционных параметров в диффузионном и инфильтрационном вариантах связана с рядом обстоятельств.

1. При полной изоляции с помощью глин с низким коэффициентом фильтрации загрязненного блока рыхлых отложений под цехом ртутного электролиза задача переходит в класс диффузионный.

2. Значения коэффициентов эффективной диффузии надежнее получить (и сравнить) двумя методами – из чисто диффузионных экспериментов и с помощью выходных кривых при совместном учете процессов инфильтрации и диффузии.

3. Полученные значения коэффициентов эффективной диффузии через глины могут быть использованы для расчетов миграции ртути из донных отложений Братского водохранилища.

4. Эмиссия паров ртути в атмосферу из рыхлых загрязненных отложений под цехом электролиза осуществляется как диффузионно в виде газовых форм, так и инфильтрационно-диффузионно по жидкой фазе порового пространства при переменной естественной влажности пород основания цеха электролиза.

Эксперименты по переносу подвижных форм ртути из загрязненных грунтов в основании цеха электролиза предприятия «Усольехимпром», изучение и выявление форм миграции ртути в газовой фазе, количественная оценка распределения ртути между фазами, а также особенностей миграции этого элемента в условиях, близких к природным, представляются интересными и практически значимыми.

Были проведены следующие эксперименты:

1. Диффузионные – на колонках из природных образцов с целью изучения лимитирующих стадий процессов миграции газопаровых форм ртути, скоростей распространения загрязнения и эффективных коэффициентов диффузии в породах различного литохимического состава и переменной влажности.

2. Модельные – по кинетике сорбционно-осадительного поглощения ртути из растворов  $HgNO_3$  на карбонатных суглинках с гидроксидами железа.

3. Фильтрационные – по адсорбционно-осадительному поглощению ртути из растворов на колонках из суглинков как геохимического барьера.

В качестве образцов использовались пробы пород, отобранные в Иркутской области на Ершовском месторождении глин и суглинков и покровных суглинков района цеха ртутного электролиза «Усольехимпрома», как возможные природные сорбенты, доступные для создания «стены в грунте» и перекрывающего чехла при мощности загрязненных рыхлых отложений – 8–10 м до водоупора. Для колоночных, фильтрационных и адсорбционных экспериментов использовались образцы суглинков юрской коры выветривания Ершовского месторождения с исходным содержанием ртути 0,024 г/т. Помимо этого в колоночных экспериментах использовался суглинок, отобранный непосредственно из-под цеха ртутного электролиза (с исходным содержанием ртути 780 г/т).

### ***Методика осаждения ртути на клиноптилолите***

Для сопровождения проводимых экспериментов аналитическими данными возникла необходимость разработать новый подход при анализе проб растворов, получаемых в процессе адсорбционных и диффузионных экспериментов. С одной стороны, требовалось, чтобы имелась возможность проанализировать небольшое количество раствора (до 5 мл) и сравнить полученные результаты с результатами определения содержания в сосуществующих твердых фазах при использовании идентичных методов пробоподготовки и одного аналитического комплекса. Обычно для анализа растворов с низкими концентрациями используются большие объемы рас-

творов с применением процедур концентрирования до этапа измерения, если невозможно «почувствовать» ртуть в исходном растворе. При этом возникают систематические ошибки, связанные с необходимостью аналитических определений из растворов при достаточно большом интервале исходных концентраций, достигающем 3–4 порядков. С другой стороны, другим источником систематических погрешностей является использование разных аналитических методик и аппаратуры при анализе водных растворов и твердых фаз, и их метрологическое согласование становится отдельной проблемой.

В практике анализа на ртуть используется большое количество сорбентов для концентрирования проб жидкости для последующего анализа. Как правило, в дальнейшем производится десорбция с сорбента для непосредственного измерения концентрации ртути в элюенте [9]. Распространенным методом анализа на ртуть в настоящее время является метод атомной абсорбции с беспламенной атомизацией (прибор ИМГРЭ-900). Прибор предназначен для экспрессного анализа твердых образцов [3], для анализа растворов прибор ранее не использовался.

При использовании методики осаждения ртути на цеолите вышеуказанные требования могут быть учтены. Предлагаемая методика заключается в том, что на определенное количество цеолита (в настоящей работе использован синтетический клиноптилолит [22], который как чисто кальциевый аналог гейландита после термического обезвоживания сохраняет свою структуру до 700°C [7]) наносится заданное количество раствора. Объем раствора подбирается в зависимости от концентрации анализируемых растворов. Оценка правильности производилась по стандартам с аттестованными значениями ртути. Цеолит с нанесенным раствором высушивался при комнатной температуре и анализировался на анализаторе ИМГРЭ-900. Методика позволяет производить анализ микроколичеств раствора (менее 1 мл) достаточно экспрессно с хорошей воспроизводимостью результатов.

### ***Результаты статических экспериментов по определению поглощающей способности суглинков***

Необходимость выполнения экспериментальных работ этой стадии связана с тем, что миграционные параметры и поглощающая способность юрских суглинков как потенциального геохимического экрана определялась также (см. ниже) в динамических условиях при медленной фильтрации растворов, но уже представляющих водные вытяжки из образцов, техногенно загрязненных элементарной ртутью, то есть при сохранении природного разнообразия миграционных форм. Экстракция ртути из этих образцов (до 1,5–3,5 мг/л) при крайне низкой собственной растворимости элементарной ртути явно свидетельствовала о преобладании катионных (окисленных) форм ртути в водах загрязненного участка. Поэтому для выяснения механизма поглощения ртути из растворов были использованы

модельные растворы азотнокислой ртути  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  различной концентрации в диапазоне от 0,01 до 15 мг/л. Отбор проб производился через 5 часов, а также через 1, 5, 16, 30 и 54 дня. Необходимость получения временных зависимостей связана с тем, что процессы осадительной иммобилизации в отличие от адсорбционных могут протекать достаточно медленно при химическом уравнивании растворов с минеральными фазами карбонатных суглинков, испытывающих растворение, а затем частичное осаждение и перекристаллизацию. Характерные времена экспериментов выбраны такими, чтобы быть сопоставимыми с временами медленной инфльтрации растворов в экспериментах и через «стену в грунте» мощностью 0,5–1,0 м. В каждой отобранной пробе раствора производилось измерение ртути на анализаторе ИМГРЭ-900, также контролировался pH, а количество поглощенной ртути на каждый момент времени рассчитывалось с учетом отобранных аликвот накопительно. Основная информация этого блока экспериментов – остаточные равновесные концентрации ртути в растворах и количество ртути, поглощенное образцами суглинка при разных исходных концентрациях, а также динамика изменения pH растворов.

Несмотря на значительную исходную разницу pH растворов от 4,7 до 6,5, обусловленную различными концентрациями подкисленных растворов  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , уже по прошествии 5 часов различия в кислотностях оказались в пределах единицы pH (7,7–8,3) и не зависящими от концентрации  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , что обусловлено высокой карбонатностью суглинков.

Полученные данные свидетельствуют о том, что по прошествии 54 суток концентрации ртути во всех растворах (независимо от начальных) вышли на один уровень (0,025 мг/л), что, очевидно, свидетельствует не об адсорбционном поглощении ртути из растворов, а об ее химическом осаждении. В данном случае возможно образование двух веществ – карбоната и гидроокиси  $\text{Hg}(\text{II})$ , даже если не принимать во внимание при расчетах более сложные случаи комплексообразования с компонентами поглощенного комплекса природных суглинков.

Рассчитав произведения концентраций и сравнив их с произведениями растворимости каждой из возможных фаз, можно прийти к выводу, что наиболее вероятной твердой фазой является  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , по которой при исходных концентрациях ртути в интервале от 0,01–15 мг/л при конечных значениях pH порядка 8 достигается пересыщение на многие порядки концентрации. Остаточные концентрации ртути в равновесном растворе, очевидно, отвечают преобладанию закомплексованных форм двухвалентной ртути, так как они также на несколько порядков превышают расчетные концентрации иона  $\text{Hg}^{2+}$ . Основное назначение этих экспериментов, конечно, не определение степени пересыщения и соответствия остаточной концентрации иона  $\text{Hg}^{2+}$  концентрации равновесия с  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , а определение поглотительной способности конкретного суглинка по механизму осаждения, который и предполагается использовать в качестве основного действующего фактора на геохимическом барьере. В этом случае наиболее важным является определение кислотно-щелочной буферности суглинка,

так как механизм поглощения не адсорбционный и зависит от карбонатной буферности среды.

### ***Результаты фильтрационных экспериментов***

Исходный раствор (водная вытяжка из образца, отобранного из-под цеха ртутного электролиза ОАО «Усольехимпром») фильтровался через колонку, набитую суглинком с исходной концентрацией ртути 0,024 г/т. Условия медленной фильтрации с помощью критерия Пекле теории подобия подбирались таким образом, чтобы за время прохождения колонки успевали пройти химические реакции осаждения ртути, так как первые результаты статических опытов указывали на существенно не адсорбционный механизм поглощения. рН исходного раствора составляет 8,2, что отвечает насыщению по карбонату кальция в равновесии карбонатных суглинков с раствором вытяжки при атмосферном парциальном давлении углекислоты, но исходная концентрация ртути в растворе водной вытяжки из загрязненного образца – 2,2 мг/л. Помимо определения концентраций ртути методом выходных кривых в каждой пробе контролировалось значение рН.

В течение всего эксперимента скорость фильтрации закономерно уменьшалась со временем, что объясняется уплотнением суглинка при развитии в колонке процессов перекристаллизации и уплотнения.

Обычный ассимптотический профиль изменения концентрации фильтрата в нашем случае через 40 суток практически линейен (концентрация ртути в пробах фильтрата составляют 1,6 мг/л и еще далеки от исходной концентрации фильтрата, равной 2,2 мг/л), но со временем они закономерно увеличиваются. Можно было бы предположить, что это начальный участок типичного адсорбционного профиля, если бы мы не имели результатов статических экспериментов о постоянстве конечных равновесных концентраций, очевидно определяемых значением произведения растворимости гидроксида ртути. Предполагается, что основным механизмом ее поглощения в обоих случаях является химическое осаждение и расчет поглотительного резерва суглинка в отношении ртути должен основываться на содержании карбоната в суглинке и его растворимости при фильтрации растворов, в том числе техногенных (промстоков) с различной исходной кислотностью. Для этого мы выполнили эксперименты по кислотно-щелочному титрованию суспензий различных суглинков (рис. 1). При сравнении кривых титрования было учтено влияние растворимости фаз и кислотно-щелочной буферности образца.

Изучение кислотно-щелочной буферности образца показало, что исследуемые карбонатные суглинки должны обладать весьма высокой депонирующей способностью, определяя рН равновесных растворов и тем самым темпы осадительной иммобилизации ртути и интегральное поглощенное количество.

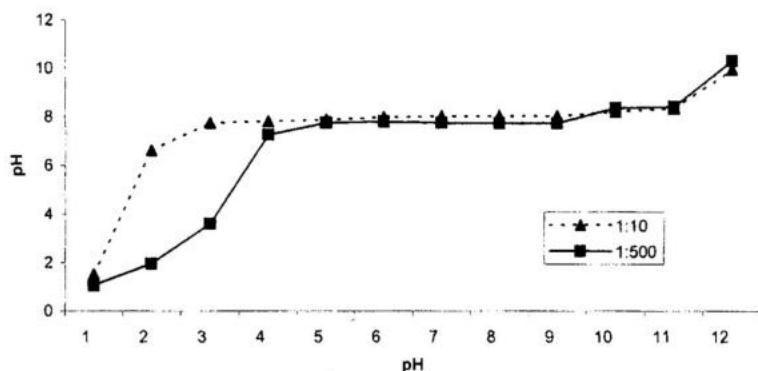


Рис. 1. Кривые кислотно-щелочного титрования суглинка.

Значения рН несколько ниже рН карбонатного равновесия, который равен 8,4 в равновесии чистой воды с кальцитом, однако, даже при соотношении твердое/раствор 1:500 образец продолжает обладать высокой буферностью, титруя кислые и щелочные растворы до значений рН карбонатного равновесия. Для рассматриваемого образца расчеты показывают, что только при фильтрации и взаимодействии каждого грамма суглинка с 2,5 л раствора произойдет потеря системой карбонатной буферности. Именно это значение объема профильтровавшегося раствора критично для расчета поглотительной емкости барьера в отношении ртути. Однако этот результат находится в некотором противоречии с характером изменения концентрации ртути в фильтрате динамического опыта. Затруднительно этот линейный профиль аппроксимировать асимптотической кривой, а осцилляции значений рН фильтрата показывают, что при меньших скоростях фильтрации или большей мощности барьера следует ожидать более полного извлечения ртути из фильтрующегося раствора. Тем не менее, минимальная оценка при линейной аппроксимации интеграла поглощения приводит к значению емкости поглощения ртути суглинком в эксперименте в 0,13 мг/г.

### *Результаты экспериментов по диффузионной миграции паров ртути*

Диффузионная миграция паров из жидкой ртути исследовалась на колонках из суглинков и песков при варьировании граничными условиями. Эти эксперименты важны как для расчета темпов эмиссии ртути из рыхлых отложений основания цеха электролиза, так и для расчетов эффективности иммобилизации паров ртути при создании перекрывающего чехла — экрана. Эмиссия паров ртути происходила через суглинок с исходной фоновой концентрацией ртути 0,024 г/т из помещенного в основание образца такого же суглинка, но отобранного из-под цеха ртутного

электролиза «Усольехимпром» с содержанием ртути 780 г/т и видимыми каплями ртути.

Исследовались системы: «открытая» — для учета перепадов атмосферного давления и возможного вклада конвективного переноса паров ртути с потоком порового воздуха при изменении атмосферного давления, и «закрытая» — изолированная от атмосферы. В одном из вариантов для «закрытой» системы для задания более низкого давления паров ртути как граничного условия использовался предварительно прокаленный цеолит (клиноптилолит  $K_2Na_2Ca(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 21H_2O$ ). По окончании опыта образцы послойно проанализированы на содержание ртути. Получены концентрационные профили диффузионной миграции ртути и ее адсорбционной фиксации в отдельных зонах колонок.

Во всех трех случаях сформировался близкий к линейному (слабо асимптотический) диффузионный профиль, зависящий, но не принципиально, от граничных условий и вариаций дисперсности. Главная особенность — несмотря на то, что конвективный перенос в колонках 2–3 был исключен, т.е. доминировал диффузионный режим переноса (это подтверждают и ниже приведенные оценочные расчеты), во всех случаях между суглинком как средой диффузионного транспорта и загрязненным образцом в основании колонок сохранился резкий концентрационный скачок (на контакте двух образцов — 780 ppm и 38,6 — 43,4 ppm) — такими не бывают ни диффузионные, ни фильтрационные профили в однородной среде. Такой профиль возможен лишь при полном адсорбционном насыщении основания колонок исходно чистых суглинков на контакте с грязным образцом, содержащим избыток капельно-жидкой ртути, т.е. при достижении адсорбционного равновесия с насыщенными парами ртути. Для каждого образца после послойного анализа несложно составить материальные балансы, причем для «закрытых» систем эти балансы эмиссии из грязного образца — полные. Во всех трех случаях суммарные эмиссии из грязных образцов сопоставимы, т.е. за 100 дней

$$\Sigma \text{ эмиссия} = C_{\text{ср}} \cdot m_{\text{глины}} = S C_{\text{макс}} \cdot m_{\text{глины}} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ мг/г} \cdot 150 \text{ г} = 3 \text{ мг.}$$

Если аппроксимировать диффузионные профили линейными зависимостями, то несложно рассчитать плотность молярного потока ртути (J) (с учетом атомной массы), равную  $2 \cdot 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup> день. Используя соотношения

$$J = D_{\text{эф}} \cdot \text{grad} C_{\text{Hg}}, \text{ где } \text{grad} C_{\text{Hg}} = \Delta C / l = \Delta C / (\xi \cdot h),$$

где: l — длина пути с учетом фактора извилистости  $\xi$  при высоте колонки h, приходим к значению  $D_{\text{эф}} \sim 1 \text{ см}^2/\text{сут}$  или  $1,16 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ , что позволяет утверждать, что процесс адсорбции и миграции ртути в случае образцов естественной влажности лимитирован не газовой диффузией, а наиболее медленным процессом диффузии через жидкую фазу в процессе более быстрой адсорбции на поверхности твердой. Предел насыщения (во всех колонках около 40 ppm) и наличие резкого концентрационного скачка в основании колонок, скорее всего, связаны с тем, что это максимальная емкость поглощения при равновесии с насыщенными парами нульва-

лентной ртути при неизбежном появлении других валентных форм в результате окисления на влажной минеральной поверхности и частичного поглощения ртути пленками жидкой фазы. Устойчивость значения концентрации ртути в основании колонок открывает интересные перспективы для оценки потока эмиссии ртути из литосферы сравнением значений кларков ртути в различных типах пород и экспериментальных данных по их адсорбционной емкости в отношении насыщенных паров элементарной ртути. Поэтому для дальнейших подобных экспериментов были выбраны пески различной степени ожелезненности (содержание «свободного» железа составляет 0,2; 0,5 и 0,83 масс. %) и влажности и вышеописанные суглинки различной влажности. Поскольку из первых результатов стало очевидно, что граничные условия значительно не влияют на характер протекающих процессов в колонке, то во второй серии все исследуемые системы были «закрытыми», чтобы избежать конвективного переноса паров ртути.

На рис. 2, 3 видно, что на всех колонках диффузионные профили развиты в различной степени. Рассчитав коэффициенты эффективной диффузии для каждой системы (по вышеописанному способу), мы получили различные значения для различных грунтов, но все они в случае сухих образцов варьируют в пределах значений, характерных для диффузии в газовой фазе (порядка  $10^{-1}$  см<sup>2</sup>/с).

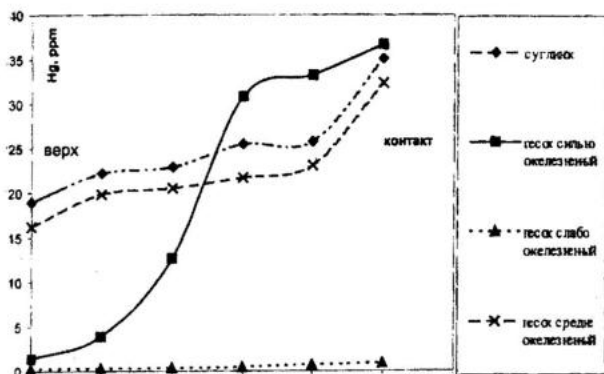


Рис. 2. Диффузионные профили концентрации ртути в колонках из сухих грунтов.

Сравнивая характер профилей, установившихся в суглинках, мы видим, что содержания ртути напрямую зависят от влажности (во влажных суглинках объем порового пространства меньше и следовательно потоки тоже должны быть меньше). Что касается различий в концентрациях ртути в образце, из которого происходит эмиссия, то здесь тоже все достаточно закономерно — чем меньше концентрация, тем менее интенсивней

стационарный поток испарения, и, следовательно, в колонке наблюдаются меньшие содержания ртути при меньших темпах ее эмиссии. Но следует отметить, что концентрации в загрязненном образце различались в 5 раз, а полученные концентрации в колонках достаточно близки (35,1 и 28,2 для сухих, 38,5 и 32,5 г/т для влажных), что может свидетельствовать о приближении суглинков на границе с загрязненным образцом к адсорбционной насыщенности по парам элементарной ртути, которые содержались естественно и в разбавленном образце. Сравнивая профили, установившиеся в песках, мы видим, что степень поглощения напрямую зависит от ожелезненности — чем более ожелезнен песок, тем больше концентрации ртути. Для слабожелезистых сухих песков поглощение практически отсутствует, а значимое увеличение поглощения в этом случае влажным песком связано с адсорбцией в пленках жидкой фазы на минеральных зернах.

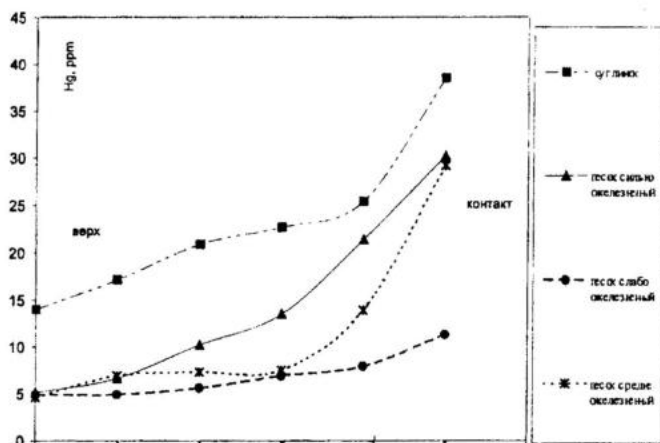


Рис. 3. Диффузионные профили концентрации ртути в колонках из влажных грунтов.

Таким образом, используя значения фоновых (исходных) концентраций ртути, поглощенной различными образцами, и сравнивая эти значения с величинами максимального поглощения при диффузии, определенными экспериментально, можно объективно оценивать парциальные давления паров ртути в различных регионах. Так, для юрских глин и верхнечетвертичных песков Московской синеклизы оцененные значения парциальных давлений паров ртути оказываются в среднем в 2 раза меньше, чем для суглинков из коры выветривания юрских пород Приангарья. Конечно, это предварительные результаты, но уже на этом этапе возможно выполнить грубый расчет стационарного потока эндогенной газовой эмиссии через поверхность земного шара в год.

Принятое значение плотности теплового потока для земного шара оценивается в  $6,03 \cdot 10^{-6}$  Дж/см<sup>2</sup>·сек [16]. При поверхности земного шара 510000 тыс. км<sup>2</sup> это дает оценку  $9,6 \cdot 10^{20}$  Дж/год. Для ужесточения оценки допустим, что для обычных градТ в земной коре 10–40<sup>0</sup>С/км в случае нормального градиента 33<sup>0</sup>С/км лишь 1/3, то есть 10<sup>0</sup>С/км обеспечиваются кондуктивной теплопроводностью по каркасу горных пород, а 2/3 – конвективным флюидным потоком газового дыхания. Используя тепловую аналогию, попытаемся решить задачу оценки потока газовой эмиссии. Учтем, что для воздуха теплоемкость (0–100<sup>0</sup>С) равна 1 кДж/кг·град, а у водяного пара в 2 раза больше. Тогда конвективный поток тепла может быть преобразован к форме

$$J_q = C_p \cdot T \cdot m.$$

Отсюда, используя теплоемкость водяного пара как самую жесткую (заниженную по потоку массы) оценку, мы можем найти интегральную массу потока газовой эмиссии (m), используя в качестве  $J_q$  – долю конвективного потока, то есть  $6 \cdot 10^{20}$  Дж/год для температуры 300К:

$$6 \cdot 10^{20} \text{ Дж/год} = 2 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг} \cdot \text{град} \cdot 300 \text{ град} \cdot m.$$

Отсюда  $m \sim 10^{15}$  кг/год или в молях  $H_2O \sim 5 \cdot 10^{13}$  М/год.

При общем давлении 1 атм, насыщенных паров ртути –  $7,4 \cdot 10^{-5}$  и найденном парциальном давлении  $10^{-2}$  от давления насыщенных паров ртути мы получим мольный поток ртути через поверхность земного шара:  $\sim (5 \cdot 10^{13}) \text{ М/год} \cdot (7,4 \cdot 10^{-5}) \cdot 10^{-2} = 3,7 \cdot 10^7 \text{ М/год}$ .

В массовом выражении  $3,7 \cdot 10^7 \text{ М/год} \cdot 200,59 = 7,4$  тыс. т ртути в год, что существенно выше мировой годовой добычи ртути. В то же время эта оценка существенно выше, чем оценка Нриагу (см. таблицу), и приближается к оценкам Торнтонна (18 тыс. т/год) и Расмуссена (35 тыс. т/год) [16].

Таблица

**Средняя медианная величина интенсивности поступления ртути в атмосферу от различных природных источников по оценкам Дж. Нриагу 1989 г. [16]**

Природный источник	Поступление, тыс. т/год <sup>1</sup>
Ветровой подъем пыли	0,05 (0–0,1)
Образование частиц морской соли	0,02 (0–0,04)
Вулканические выбросы пыли и газов	1 (0,03–2)
Природные пожары	0,02 (0–0,05)
Биогенные частицы	0,02 (0–0,04)
Дегазация с поверхности континентов	0,61 (0,02–1,2)
Дегазация с поверхности океанов	0,77 (0,04–1,5)
Суммарная природная эмиссия	2,5 (0,01–4,9)

<sup>1</sup> В скобках – возможный диапазон разброса.

## Заключение

Сопровождение проводимых экспериментов аналитическими данными по методике осаждения ртути на цеолите позволило провести методически различные эксперименты, направленные на изучение миграционных свойств ртути, статические эксперименты по определению поглощающей способности суглинков в серии модельных растворов ртути с концентрациями, близкими к антропогенным стокам; произвести определение некоторых параметров и свойств адсорбционно-осадительных барьеров из местных суглинков как потенциального материала барьера. Эксперименты имеют и практическое применение в задачах регионального и локального уровня по иммобилизации и перехвату ртути на различных геохимических барьерах.

Установлено, что основным механизмом поглощения ртути как в статических экспериментах с модельными растворами, так и в динамических, является не адсорбция, а химическое поглощение с наиболее вероятным осаждением гидроокиси  $Hg(II)$ , если средой транспорта являются карбонатсодержащие породы.

Наибольшее внимание уделено изучению поглощения ртути образцами при эмиссии паров из жидкой ртути и диффузионном механизме транспорта. Рассчитанные коэффициенты диффузии ртути соответствуют механизму протекающих процессов. Установлено, что на сухих образцах основным механизмом переноса является диффузия в газовой фазе, причем интенсивность ее меняется в зависимости от влажности, и в образцах с естественной влажностью лимитирующей стадией уже является процесс диффузии через жидкую фазу к поверхности минеральных зерен.

Подобные эксперименты позволяют не только оценить вклад в глобальное загрязнение атмосферы ртутью от антропогенных источников, но и на количественной основе учесть и долю природно обусловленной эндогенной газовой эмиссии. Полученные из экспериментальных данных оценки природной эмиссии имеют предварительный характер, но они показывают, что развитый подход принципиально верен и после распространения его на более широкий круг пород литосферы позволит объективно оценить региональную изменчивость потока газовой эмиссии и дать более обоснованные балансовые оценки.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ 02-05-65158 и 02-05-65925.

## Литература

1. Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Мельников Н.Г. и др. Мониторинг ртути в окружающей среде. // Химия в интересах устойчивого развития. 1995, т. 3, № 1-2, с. 69-28.
2. Варшал Г.М., Кошечева И.Я., Хушвахтова С.Д. и др. Комплексообразование ртути с гумусовыми кислотами как важнейший этап цикла ртути в биосфере. // Геохимия. 1999, № 3, с. 1-7.

3. Волох А.А., Колесов А.А., Чернова А.Е. Определение термоформ ртути методом атомной абсорбции. // Геохимические исследования городских агломераций. – М.: ИМГРЭ, 1998, с. 126–132
4. Ежегодник выбросов загрязняющих веществ в атмосферу городов и регионов России. – СПб.: 1997.
5. Коваль П.В., Калмычков Г.В., Лавров С.М., Удодов Ю.Н., Файсфилд Ф.В. Ртутное загрязнение бассейна водохранилищ Ангарского каскада: состояние проблемы. // Тез. докл. межд. конф. «Проблемы ртутного загрязнения природных и искусственных водоемов, способы его предотвращения и ликвидации». – Иркутск: СибГЕОХИ, 2000.
6. Комаровский Ф.Я., Полищук Л.Р. Ртуть и другие тяжелые металлы в водной среде: миграции, накопление, токсичность для гидробионтов. // Гидробиол журн., 1981, т. 1, № 5, с. 71–83.
7. Костов И. Минералогия. – М.: Мир, 1971.
8. Лавров С.М. Влияние применения ртутного электролиза ОАО «Усольехимпром» и «Саянскимпром» на загрязнение геологической среды и вод Братского водохранилища. // Тез. докл. межд. конф. «Проблемы ртутного загрязнения природных и искусственных водоемов, способы его предотвращения и ликвидации». – Иркутск: СибГЕОХИ, 2000, с. 60–72.
9. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. – Новосибирск: Наука, 2000.
10. Лапердина Т.Г., Туляков А.В., Егоров А.И. и др. Ртутное загрязнение окружающей среды в зонах влияния золотодобывающих предприятий Забайкалья. // Химия в интересах устойчивого развития. 1995, т. 3, № 1–2, с. 57–68.
11. Лапин И.А., Красюков В.Н., Каталевский Н.И. Изучение форм миграции тяжелых металлов в эстуариях. // Гидрохим. Материалы. 1987, т. 98, с. 65–74.
12. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. Пер. с англ. – М.: Мир, 1983.
13. Озерова Н.А., Свешников Г.В., Машьянов Н.Р. Новые аспекты в геохимии ртути, закономерности эволюции земной коры. // Межд. Конф., С-Пб, 1996, Тез. докл. Т. 2. – СПб.: с. 16.
14. Озерова Н.А., Чернова А.Е., Машьянов Н.Р., Рыжов В.В. Экогеохимия ртути (теоретические и прикладные аспекты). // Наука о Земле на пороге 21 века: новые идеи, подходы, решения. Тез. Докл. Конф. – М.: 1997, с. 133.
15. Росляков Н.А., Кириллова О.В. Ртутное загрязнение окружающей среды при добыче золота в России. // Химия в интересах устойчивого развития. 1995, т. 3, № 1–2, с. 43–56.
16. Рябошапка А.Г., Гусев А.В., Ильин И.С. и др. Мониторинг и моделирование трансграничного переноса свинца, кадмия и ртути в атмосфере Европы. – М.: Метеорологический центр Восток, 1999.
17. Савенко В.С. Факторы, определяющие распространенность химических элементов в океанском аэрозоле. // Доклады АН, 1994, т. 339, № 5, с. 670–674.
18. Сапрыкин А.В., Вишин В.В. Ртуть в оз. Байкал: история вопроса и современные представления. // Химия в интересах устойчивого развития. 1995, т. 3, № 1–2, с. 119–125.
19. Сухенко С.А. Ртуть в водохранилищах: новый аспект биогенного загрязнения биосферы. Аналит. Обзор. – Новосибирск: СО РАН, 1995.
20. Таусон В.Л., Гелетий В.Ф., Меньшиков В.И. Уровни содержания, характер распределения и формы нахождения ртути как индикаторы источников ртутного загрязнения природной среды. // Химия в интересах устойчивого развития. 1995, № 3, с. 151–159.

21. Трахенберг И.М., Коршун М.Н. Ртуть и ее соединения в окружающей среде. – Киев: Выща шк., 1990.

22. Челищев Н.Ф., Самойлова Ю.С. Изучение возможности сорбции ртути на клиноптилолите и океанических железомарганцевых конкрециях. // Методы получения и использования модифицированных природных сорбентов. – М: ИМГРЭ, 1988, стр. 42–48

23. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1992.

24. Berdowski J.J.M., Baas J., Bloos J.P.J. The European emission inventory of heavy metals and persistent organic pollutants for 1990. TNO Institute of Environmental science, Energy Research and Process Innovation, UBA-FB report 104 02 672/03, Apeldoorn, 1997, p. 239.

25. Buat-Menard P., Arnold M. The heavy metal chemistry of atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. Earth and Planetary Science Letters, vol. 42, no. 3, 1979, pp. 399–411.

26. Fitzgerald W.F. Atmospheric and oceanic cycling of mercury. Chemical Oceanography. Academic Press Limited, 1989, pp. 161–185.

27. Fitzgerald W.F., Mason R.P. Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over mid-continental lacustrine regions. Water, air and Soil Pollution, 1991, vol. 56, pp. 745–767.

28. Pirrone N., Keeler G.J., Nriagu J.O. Regional differences in worldwide emission of mercury to the atmosphere. Atm. Environ., vol. 30, no. 17, 1996, pp. 2981–2987.

*В.З. Фурсов*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ РТУТИ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ**

*ИМГРЭ, Москва*

Приводятся сведения о разработке методики неизотермической возгонки ртути из горных пород с высокой чувствительностью измерений, что позволило по закономерностям испарения ее из проб количественно определять эффективную энергию связи ртути с горными породами. Относительные расхождения в определении энергии при повторных измерениях изменялись в пределах  $\pm 0,5-12\%$ . Эффективная энергия связи – новый геохимический параметр, который может получить широкое применение при геологических исследованиях путем построения карт изоэнергий и другими способами.

### ***Введение***

Геохимическими параметрами, которые широко используются, являются средние содержания химических элементов в горных породах, их кларки, показатели миграционной способности, коэффициенты гипергенного рассеяния и др.

Эффективная энергия связи ртути с горными породами является новым геохимическим параметром, который в отличие от перечисленных выше является кинетическим.

Область химии, изучающая скорости протекания химических реакций, называется кинетикой. В химической кинетике используются такие кинетические параметры: мгновенная и средняя скорость, константа скорости реакции, энергия активации, порядок реакции, средняя продолжительность жизни молекул, период полураспада (полупревращений) и др. [3]. Эти параметры широко используются при изучении физико-химических процессов в газах, растворах и твердых телах. Реакции в твердых телах называются топохимическими [3] или гетерогенными [1]. Расчеты кинетических параметров широко используются в методах термического анализа различных веществ, включая и полимеры [3, 4, 5, 6].

По Аррениусу под энергией активации понимается энергетический барьер между молекулами (атомами) в исходном состоянии и их наивысшей энергией вдоль пути реакции. В нашем случае исходное состояние – это выход ртути из породы наружу, а состояние наивысшей энергии вдоль пути реакции – это нахождение ртути в горных породах в любых формах и видах. Для выхода ртути наружу необходимо затратить энергию, которая и будет эквивалентна энергии связи ртути с горными породами. Для извлечения ртути используется термический метод, для чего необходимо затратить энергию на ее активацию, энергию десорбции, диссоциации и расширения каналов, по которым ртуть покидает горную породу. Следовательно, выход обусловлен суммой различных процессов, и поэтому, сле-

дуя термину работы [4], введем понятие эффективной (кажущейся) энергии активации, которую для наших целей точнее назвать эффективной энергией связи ртути с горными породами.

В статье излагаются приемы неизотермической возгонки ртути из горных пород и количественного определения эффективной энергии связи ртути с горными породами, а также приводятся конкретные результаты по этой проблеме.

### ***Методика и техника работ***

Эффективную энергию связи ртути можно определить, если знать закономерности ее возгонки (испарения) из горных пород при линейном повышении температуры, которая необходима для полного выхода ртути, при условии измерения ее количества непрерывно или дискретно в короткие промежутки времени. Учитывая небольшие концентрации ртути в горных породах ( $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-8}\%$ ), необходимы высокочувствительные селективные измерения малых количеств испаряемой ртути. Это достигается путем комбинации ртутных газоанализаторов ИМГРЭ-7 или ИМГРЭ-8 и специальной установки, в которой используются два золотых сорбента, накапливающих возгоняемую ртуть в разные промежутки времени, с целью повышения чувствительности и селективности. При подогреве проб совместно с ртутью возгоняются и мешающие примеси (дым, пыль и разнообразные газы), которые также поглощают ультрафиолетовое излучение как и ртуть. При этом бывает, что количество примесей в тысячи-миллионы раз больше, чем паров ртути.

До измерений в вертикальный тигель (бюретку) из тонкого кварца насыпается растертая проба до такой степени, как это принято при спектральном анализе, массой 0,03–0,3 г, которая зависит от концентраций ртути пробы. После этого тигель помещается в специальную печь, которая нагревается от 20 до 1000° при линейном возрастании температуры. Скорость нагрева, которая может меняться, в нашем случае равна 20° в минуту, а время накопления паров ртути на сорбентах составляет 40 сек. При подогреве выделяющиеся пары ртути с мешающимися примесями за счет молекулярной и термической диффузии поднимаются вверх из бюретки, попадая в кварцевую горизонтальную трубку, откуда переносятся через первый стеклянный кран, первый золотой сорбент и затем через второй стеклянный кран выбрасываются насосом со скоростью 1 л/мин в атмосферу, минуя газоанализатор. После накопления паров ртути на первом сорбенте краны автоматически переключаются и первый сорбент готов к десорбции, а второй сорбент начинает амальгамировать новые порции ртути, идущие из пробы. В момент переключения кранов производится отсчет температуры подогреваемой пробы. Вслед за переключением кранов начинается период десорбции ртути с первого сорбента задержка в течение 16 сек. Она необходима для очищения коммуникаций чистым наружным атмосферным воздухом перед измерением. При этом остатки ме-

шающих примесей проходят через измерительную кювету прибора и полностью выбрасываются наружу, что фиксируется стрелочным индикатором газоанализатора. Для уменьшения запыления измерительной системы ставится бумажный фильтр Петрянова между первым краном и печью, а также между вторым краном и газоанализатором. После окончания задержки, которая может меняться во времени в зависимости от количества проходящих остатков мешающих примесей через прибор, менее чем за одну секунду до десорбции первого сорбента производится сброс со счетчика импульсов, накопившихся за время задержки. После этого начинается десорбция ртути с первого сорбента путем подогрева его электрическим током [8], а десорбированная ртуть потоком чистого наружного воздуха уносится через второй кран в газоанализатор для измерений. Все операции (переключение кранов, задержка, сброс импульсов, десорбция и измерения) производятся автоматически и в строгой последовательности. После накопления ртути на втором сорбенте система измерений повторяется. Нагрев пробы прекращается тогда, когда при десорбции сорбентов число импульсов на счетчике прибора будет равно нулевым или единичным значениям.

При подогреве пробы до  $1000^{\circ}$  число измерений при накоплении паров ртути на сорбентах в течение 40 сек. будет равно 75. Для ускорения измерений применяются три печи, учитывая их длительное остывание. В любой момент измерений на цифровом табло установки можно увидеть рассчитанную для линейного нагревания и фактическую температуру. Для этого используется термopара, с помощью которой измеряется температура нагреваемой пробы. Кроме этого на табло фиксируется время в минутах, необходимое для нагрева печи до  $1000^{\circ}$  и время, прошедшее с начала нагревания печи. Перед началом наблюдений производится определение фона установки. Для этого производится прокачка чистого наружного воздуха через всю систему установки, включая бюретку без пробы, в течение 40 сек. со скоростью 1 л/мин. с последующим измерением накопленной ртути на первом и втором сорбентах. Обычно фон установки равен нулевым или единичным импульсам. В случае больших значений фона производится холостой пуск установки без пробы с нагреванием печи до  $1000^{\circ}$  со всеми операциями, которые производятся при неизотермической возгонке ртути из пробы. На основании этого результата делается вывод о путях снижения фона до приемлемых величин путем чистки коммуникаций, бюретки и других мероприятий. Данные по каждому единичному измерению (накопление ртути на сорбентах и ее десорбция) заносятся оператором в журнал или компьютер, где указывается температура и соответствующее ей число импульсов и время, прошедшее со времени начала подогрева печи, а также значения фона установки, цена одного импульса газоанализатора и др.

Эталонировка ртутных атомно-абсорбционных газоанализаторов ИМГРЭ осуществляется с помощью специального газового эталона, что позволяет получать более достоверные данные о чувствительности прибо-

ра и измеряемых количествах ртути по сравнению с твердыми эталонами [8]. Описанная методика и техника наблюдений позволяют получить достоверные данные о закономерностях возгонки ртути из индивидуальных литохимических проб с чувствительностью  $n \cdot 10^{-9}\%$ .

### **Количественное определение энергии связи ртути с горными породами**

Из множества способов определения эффективной энергии связи [5, 6, 10] нами использован метод Коутса и Редферна [9], который не требует знания порядка реакции и который в нашем случае никогда неизвестен. В этом методе используются два известных кинетических уравнения, которые после преобразования сводятся к одному. Оно после перестановок и интегрирования превращается в новое уравнение, которое позволяет определять эффективную энергию  $E$  графически [9].

Для термических реакций, порядок которых равен 0, 1/2 и 2/3 по оси ординат откладывается величина, рассчитываемая по формуле:

$$Y = -\lg \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right], \quad (1)$$

$$\text{а по оси абсцисс} - X = \frac{1}{T} \cdot 1000. \quad (2)$$

Для термических реакций первого порядка по оси ординат откладывается число, определяемое по формуле:

$$Y = -\lg \left[ \frac{-\lg(1 - \alpha)}{T} \right], \quad (3)$$

$$\text{а по оси абсцисс} - X = \frac{1}{T} \cdot 1000. \quad (4)$$

В уравнениях (1), (2), (3) и (4)  $T$  – абсолютная температура пробы в момент переключения кранов,  $\alpha$  – глубина испарившейся ртути из пробы или массовая доля испарившейся ртути в момент измерений относительно общего количества. Она определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{q}{Q}, \quad (5)$$

где  $q$  – количество всей испарившейся ртути в момент измерений,  $Q$  – общее количество ртути.

Определив значения  $X$  и  $Y$  для ряда точек (измерений), строится график с использованием метода наименьших квадратов. При этом качество приближения к прямой линии характеризуется величиной  $R^2$ . Если для имеющихся данных прямая хорошо подобрана, то это отношение будет близко к единице [2]. Порядок реакции  $n$  обычно выбирается путем перебора значений  $n=1, 0, 1/2$  и  $2/3$ . При правильном выборе величины  $n$  график имеет вид прямой линии [6], а степень его приближения к пря-

мой характеризуется, как указывалось выше, величиной  $R^2$ , близкой к единице. После построения графика, близкого к прямой, величина эффективной энергии  $E$  вычисляется по формуле:

$$E = 2,3R \cdot \operatorname{tg} \beta, \quad (6)$$

где  $R$  – газовая постоянная, равная 8,3144 Дж/моль·град,  $\beta$  – угол наклона прямой к оси абсцисс.

Так как в уравнении (2) и (4) использован множитель 1000 для удобства вычислений, то формула для определения  $E$  приобретает вид:

$$E = 2,3 \cdot 8,3144 \cdot 1000 \text{ Дж/моль} \cdot \operatorname{tg} \beta = 19,1231 \cdot \operatorname{tg} \beta \text{ кДж/моль}. \quad (7)$$

При неизотермической возгонке ртути из проб графики зависимости возгоняемой ртути от температуры чаще имеют один максимум (одна составляющая), а иногда два (две составляющих) и реже три (три составляющих), которые соответствуют определенным видам или формам нахождения ртути в горных породах [7, 8]. В этом случае для каждого максимума (составляющей) определяется своя эффективная энергия связи ртути с горными породами.

В нашем случае под одним максимумом понимается одnogорбый график, двумя максимумами – двугорбый (рис. 1, № 2) и тремя – трехгорбый, каждый из которых содержит не менее 5 точек измерений, используемый для вычисления значений  $E$ . При одном максимуме число точек более 8–10. Термины максимум, одnogорбый и составляющая здесь являются синонимами.

## Результаты

Для определения эффективной энергии связи методом неизотермической возгонки ртути было использовано 80 образцов, отобранных в различных регионах в осадочных, метаморфических, эффузивных и интрузивных образованиях разного возраста, включая 9 проб из керна Кольской сверхглубокой скважины СГ-3, любезно переданных нам А.А.Кременецким.

Температура возгонки и количество испаряемой ртути  $\Delta q$  за промежуток, равный 40 сек., вводились в память компьютера, с помощью которого производилось осреднение скользящим окном по двум смежным точкам, строились графики неизотермической возгонки (рис. 1) и прямые линейные графики для определения  $\operatorname{tg} \beta$  с последующим вычислением эффективной энергии. Эффективная энергия связи вычислялась одновременно для порядка  $= 1, 0, 1/2$  и  $2/3$ . При этом для анализа брались те значения энергии, у которых величина  $R^2$  была близка к единице, т.е. график лучшим образом аппроксимировался прямой [6]. Величина  $R^2$  обычно изменялась от 0,86 до 0,99, число точек для построения линейных графиков составляло 5–22, а порядок реакций был равен 1 или  $2/3$ .

Первичные и вторичные измерения эффективной энергии связи, выполненные с разрывом 10–60 дней показали, что относительные расхождения изменяются в пределах  $\pm 0,5$ –12% (табл. 1). Это свидетельствует о том, что описанная методика является приемлемой для получения достоверных данных об энергии связи.

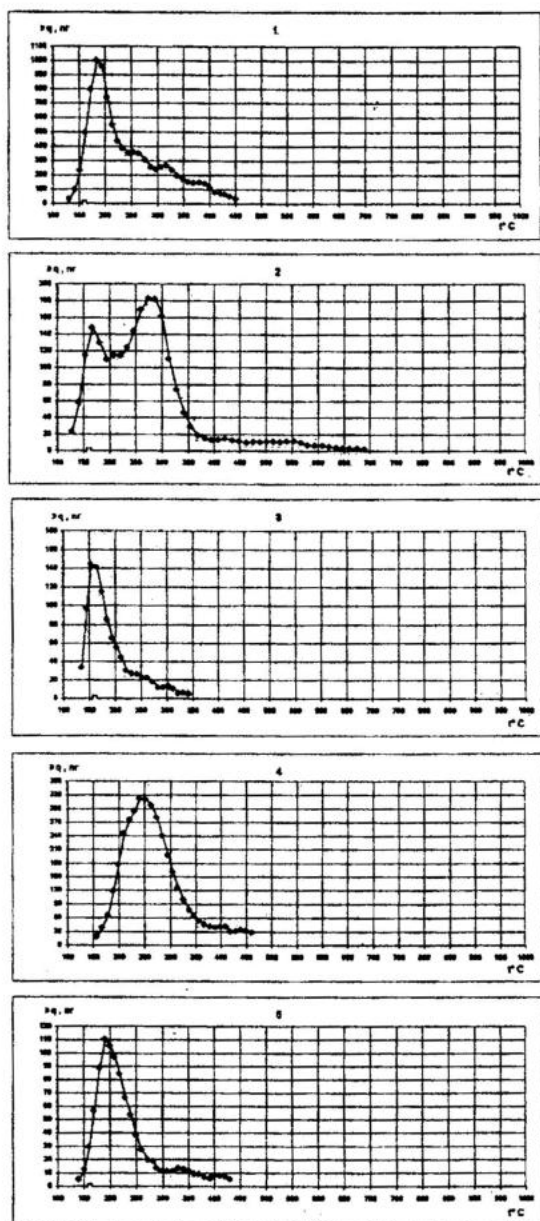


Рис. 1. Графики неизотермической возгонки ртути из горных пород.

1 - гейзерит, навеска 0,2 г; 2 - сланцы S, проба № 1904-1, Восточное Забайкалье, лист М-50-III, навеска 0,3 г; 3 - андезито-базальтовый порфирит S<sub>1</sub>, Средний Урал, р-он Красноуральска, навеска 0,1 г; 4 - габбро P<sub>2</sub>, Полярный Урал, навеска 0,3 г; 5 - амфиболит AR, проба № 31371, Кольская СГ-3, глубина 8803 м, навеска 0,2 г.

Таблица 1

## Относительные расхождения первичных и повторных измерений эффективной энергии связи ртути с горными породами

№ п/п	Порода, возраст	$C^1$	$E_1$	$E_1^1$	$\delta_1$	$E_2$	$E_2^1$	$\delta_2$	$E_3$	$E_3^1$	$\delta_3$	Местонахождение
1	Туфовый липарит, Аг	2,1	60	77	12	-	-	-	-	-	-	Киргизия, лист К-42-72
2	Андезитобазальтовый порфирит, $S_1$	2,1	59	58	0,8	-	-	-	-	-	-	Район Красноуральска, Средний Урал
3	Гранит, $Pz_1$	2,3	74	59	11	111	112	0,8	-	-	-	Полярный Урал
4	Туф, $J_3$	96	104	96	4	132	112	8	200	198	0,5	Восточное Забайкалье, лист М-50-III, Балей
5	Гранодиорит, С	0,2	120	127	2,8	80	80	0	127	123	1,6	"
6	Конгломерат, $K_1$	2,4	77	70	5	131	129	0,8	-	-	-	"
7	Песчаник, $C_1$	0,2	121	111	4	50	56	6	-	-	-	"
8	Амфиболит, Рг	0,4	104	125	9	-	-	-	-	-	-	Кольская СГ-3, глубина 6165 м
9	" , Аг	0,8	128	109	8	137	176	12	-	-	-	" , глубина 10067 м
10	" , Аг	0,5	96	113	8	-	-	-	-	-	-	" , глубина 10358 м
11	" , Аг	0,6	91	109	9	176	156	6	-	-	-	" , глубина 11249 м

$^1 C$  – валовое содержание ртути в  $10^{-6}\%$ ;  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  – эффективные энергии связи соответственно для первой, второй и третьей составляющей ртути в килоджоулях/моль при первичных измерениях; то же при повторных измерениях;  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  и  $\delta_3$  – относительные расхождения при измерениях  $\pm\%$  соответственно для первой, второй и третьей составляющей ртути.

На графиках неизотермической возгонки в подавляющем числе случаев фиксировался один максимум, в меньшем – два (см. рис. 1) и еще реже три (см. табл. 1, № 4 и 5). При наличии двух максимумов энергия связи для второго определялась суммированием энергий первого и второго максимумов. В этом случае в табл. 2 вносились значения энергий того максимума, который соответствовал более 50% всей ртути образца. К примеру, для сланцев силура (см. рис. 1, № 2) энергия первого максимума равна 110 кДж/моль, второго – 66 кДж/моль, а количество возгоняемой ртути относительно вала соответственно – 26 и 74%. Следовательно, энергия связи ртути с силурийскими сланцами для второго максимума равна 176 кДж/моль, что и дано в табл. 2 (№ 13). Суммирование энергий для второго или третьего максимума обусловлено тем, что затрата энергии на выход составляющих ртути из горной породы наружу является также интегральной.

Минимальная энергия связи 32 и 34 кДж/моль установлена в четвертичных суглинках (см. табл. 2, № 1, 2), а максимальная – в андезитовых порфиритах верхней юры (Восточное Забайкалье) и гранодиоритах верхнего ордовика (Киргизия), в которых она соответственно равна 221 и

219 кДж/моль. Энергетический спектр связи ртути для метаморфических, эффузивных и интрузивных пород является прерывистым, для первых он изменяется от 45 до 210 кДж/моль, для других – от 45 до 225 кДж/моль. Энергетический спектр осадочных образований с небольшой прерывистостью смещен в сторону низких энергий, занимая интервал 15–120 кДж/моль. Для глубинных пород (Кольская СГ-3) энергетический спектр занимает более узкий интервал 75–135 кДж/моль. Более низкие энергии связи в осадочных породах, вероятно, обусловлены более высокой их эффективной пористостью, что определяет выход ртути из них при меньших затратах энергии.

Таблица 2

**Эффективная энергия связи ртути с горными породами**

№ п/п	Порода, возраст	C*	t <sub>n</sub>	t <sub>m</sub>	t <sub>k</sub>	Δt	E	Местонахождение
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Осадочные породы</i>								
1	Суглинки, Q	2,6	100	395	532	432	34	Киргизия, Алайская долина
2	"	2,7	90	262	509	419	32	Средний Урал, р-н пос. Межозерный
3	Гейзерит, Q	4,6	100	190	458	358	59	Исландия, Большой Гейзер
4	Известняк, Ng	2,3	110	205	296	186	87	Узбекистан, Устюрт
5	Глина, Ng	5,4	120	277	475	355	67	Туркмения, р-н Казанджика, скв. 4, глубина 627 м
6	Алевролит, K <sub>1</sub>	2,0	140	262	369	229	75	В 130 км к Ю-В от Хабаровска
7	Известняк, C <sub>1</sub>	2,1	120	195	319	199	75	Урал, р-н Первоуральска
8	Конгломерат, O <sub>3</sub>	2,8	110	193	370	260	112	Киргизия, долина р. Ашутор
<i>Метаморфические породы</i>								
9	Сланец, D <sub>3</sub>	2,7	110	156	280	170	58	Киргизия, лист К-43-55-В
10	Кварцит, O <sub>2</sub>	2,8	130	289	595	465	46	Средний Урал, гора Караульная
11	Амфиболит, S	1,0	120	240	590	470	75	Восточное Забайкалье, лист М-50-III
12	Гнейс, S	0,4	121	214	696	575	85	"
13	Сланцы, S	0,3	108	269	697	589	176	"
14	Сланцы, J <sub>2</sub>	0,3	129	262	597	468	207	"
<i>Эффузивные породы</i>								
15	Андезит, Pz <sub>1</sub>	3,4	120	480	570	450	148	Хабаровский край, р-н пос. Многовершинный
16	Туфовый липарит, AR	2,0	112	188	383	271	77	Киргизия, лист К-42-72
17	Андезит, S <sub>1</sub>	2,0	130	376	640	510	50	Средний Урал, р-н Красноуральска
18	Туф, J <sub>3</sub>	0,6	118	303	1000	882	188	Восточное Забайкалье, лист М-50-III
19	Туф, J <sub>3</sub>	0,5	108	225	863	755	75	"
20	Лавобрекчия, J <sub>3</sub>	0,7	115	191	723	608	131	"
21	Андезит, J <sub>3</sub>	0,5	112	273	705	593	208	"

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Интрузивные породы</i>								
22	Гранит, С <sub>2</sub> -С <sub>3</sub>	4,3	120	188	495	375	73	Таджикистан, в 8 км к востоку от Обигарма
23	Бiotитовый гранит, Pz <sub>2</sub>	2,1	115	270	630	515	68	Полярный Урал, в 120 км к северо-западу от пос. Саранпауль
24	Гранодиорит, O <sub>3</sub>	2,2	120	200	430	310	219	Киргизия, лист К-43-53-Г
25	Габбро, Pz <sub>1</sub>	1,9	130	235	480	350	66	Полярный Урал, в 75 км к западу от пос. Саранпауль
26	Гранит, С	0,7	130	260	790	660	195	Восточное Забайкалье, лист М-50-III
27	Аляскит, J <sub>3</sub>	0,2	136	204	608	472	117	"
28	Диорит, J <sub>2</sub>	0,2	127	199	794	667	95	"
29	Диорит, С	0,2	112	184	657	545	87	"
<i>Кольская сверхглубокая скважина</i>								
30	Диабаз, PR	1,7	160	288	1000	840	108	Глубина 1056 м
31	Актинолитизированный диабаз, PR	0,90	170	297	683	513	83	Глубина 4294 м
32	Бiotит-амфибол плагиоклазовый сланец, PR	1,3	160	235	746	586	102	Глубина 5172 м

*Примечание.* С – валовое содержание ртути в 10<sup>-6</sup>%; t<sub>н</sub>, t<sub>к</sub> и Δt – начальные и конечные температуры значимой возгонки ртути в градусах Цельсия и их разница; t<sub>м</sub> – температура максимальной возгонки ртути; E – эффективная энергия связи в килоджоулях/моль.

При неизотермической возгонке, помимо энергии связи, определяются такие важные геохимические характеристики: начальная и конечная температура возгонки ртути из горных пород, их диапазон и температура максимальной возгонки. Для поверхностных горных пород начальная температура изменяется от 90 до 140° и конечная – 280–1000° при диапазоне 186–882° (см. табл. 2). Температуры, соответствующие максимумам возгонки (максимумы на графиках рис. 1), варьируют от 156 до 480°. Для глубинных пород Кольской скважины начальные и конечные температуры возгонки колеблются соответственно в пределах 160–195° и 506–1000° при диапазоне 311–840° и температуре максимальной возгонки ртути – 235–305°. Наименьшие начальные температуры возгонки ртути поверхностных горных пород по сравнению с глубинными, по-видимому, вызваны меньшими давлениями и температурой.

Приведенные данные свидетельствуют о возможности количественного определения энергии связи ртути с горными породами и использования этого нового геохимического параметра для теоретических и прикладных исследований путем составления карт изоэнергий связи ртути с горными породами и другими способами.

## Выводы

Разработан метод количественного определения эффективной энергии связи ртути с горными породами с приемлемой точностью для получения достоверных данных, что стало возможным благодаря высококачественным ртутным атомно-абсорбционным газоанализаторам ИМГРЭ-7 и ИМГРЭ-8 в комбинации со специальной установкой для неизотермической возгонки ртути из порошковых проб.

Эффективная энергия связи ртути с горными породами – новый геохимический параметр, использование которого несомненно расширит возможности геохимии для теоретических и прикладных исследований путем построения карт изоэнергий или другими приемами.

Эти пионерские работы находятся в самой начальной стадии и сейчас трудно детально определить сферы использования этого параметра. Это будет возможно только при обширных работах в этом направлении.

Автор выражает признательность В.П.Радзину и С.Е.Зайцеву за помощь в описанных исследованиях.

## Литература

1. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972, 554 с.
2. Дэвис С. Статистический анализ данных в геологии. – М.: Недра, 1990, кн. 1, 318 с.
3. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1976, 373 с.
4. Павлова С.С., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1983, 114 с.
5. Топор Н.Д. Изучение кинетики реакций термического разложения минералов методом получения кривых потери веса. // Вест. МГУ, сер. геол., 1967, № 1, с. 84–94.
6. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978, 526 с.
7. Фурсов В.З. Ртуть – индикатор при геохимических поисках рудных месторождений. – М.: Недра, 1977, 142 с.
8. Фурсов В.З. Опыт атомно-абсорбционного анализа ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, 152 с.
9. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. // Nature, 1964, v. 201, № 4914, p. 68–69.
10. Freeman E.S., Carroll B. The application thermoanalytical techniques of the decomposition of calcium oxalate monohydrate.
11. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, № 394, p. 394–397.

*В.З.Фурсов, В.П.Радзин*

**ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ  
ВАЛОВОЙ И ВИДОВОЙ РТУТИ  
В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОЧВАХ**

*ИМГРЭ, Москва*

Описываются атомно-абсорбционные газоанализаторы ИМГРЭ-7 и 8, методика, техника измерений содержания ртути в горных породах и почвах и их эталонирование, системы золотых сорбентов, соединенных последовательно, что позволяет учитывать проскок паров ртути через них с внесением поправок в результаты наблюдений для каждой пробы. Эти системы измерений привели к существенному повышению чувствительности анализа: для валовой и легкоадсорбируемой ртути она соответственно равна  $p \cdot 10^{-9}$  и  $p \cdot 10^{-11}\%$ . Это позволяет строить карты концентраций валовой и легкоадсорбируемой ртути в разных масштабах съемки, что существенно может расширить возможности прогноза и поисков месторождений полезных ископаемых, особенно в закрытых районах.

**Введение**

Ртуть является важным индикатором при геохимических поисках рудных месторождений (ртуть, сурьма, медь, золото, серебро, свинец, цинк, вольфрам, молибден и др.), нефтяных и газовых месторождений, трассером геологических процессов (геодинамика, геотермия, сейсмогеотектоника, рудообразование и др.) и репером антропогенной нагрузки участков и территорий, так как она является прямо или косвенно продуктом многих промышленных, агропромышленных, горнопромышленных производств, систем отопления и др. Такая роль ртути обусловлена ее физико-химическими и геохимическими особенностями, среди которых наиболее существенны следующие: высокая летучесть (наибольшая из всех металлов), естественная атомизация, высокая сорбционность, атомарность, большой атомный вес, химическая стойкость, чувствительность к температуре, плохая растворимость в водах, высокий потенциал ионизации, низкий кларк, ее высокая концентрация в рудных, нефтяных и газовых месторождениях относительно вмещающих горных пород. В силу некоторых перечисленных свойств она находится в горных породах, почвах, подземной и наземной атмосфере и почвенном воздухе преимущественно в атомарном состоянии. Вследствие малого эффективного диаметра атома (0,3 нанометра) ртуть может проникать через ультрамикроразрывы и ультратрещины горных пород.

При термической и нетермической активации и диссоциации ртути из любых горных пород и сред она будет находиться в атомарном состоянии, что позволяет использовать атомную абсорбцию в холодных парах для измерения ее количества. Первые типы атомно-абсорбционных газоанализаторов КазРаф для геохимических целей были созданы В.З.Фурсовым и И.И.Степановым в 1963–1968 гг. в Центральной геохимической экспедиции Казгеофизтреста [5]. В последующем в течение 1970–1992 гг. в

ИМГРЭ и Бронницкой геолого-геохимической экспедиции (БГГЭ) ИМГРЭ В.З.Фурсовым и В.А.Бабкиным при активном участии В.Н.Струнилина, В.П.Радзина и А.Н.Мухина было разработано восемь моделей ртутных атомно-абсорбционных газоанализаторов ИМГРЭ-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8. Каждая последующая модель отличалась от предыдущей улучшением технических характеристик (снижение веса, габаритов, повышение чувствительности, точности, производительности, удобства измерений и др.). Это все позволило измерять содержание ртути в горных породах, рудах, почвах, биовеществах, водах и атмосфере.

Благодаря созданию портативных газоанализаторов ИМГРЭ-4, 6, 7 и 8 был разработан в ИМГРЭ новый геохимический метод поисков месторождений полезных ископаемых – газортутный метод по почвенному воздуху, который позволял оперативно получать окончательные результаты наблюдений на каждой точке в полевых условиях. Этим методом были выявлены наложенные газортутные ореолы над различными типами рудных месторождений, залегающих на глубине 10–750 м, и нефтяными и газовыми залежами. В зонах газортутных наложенных аномалий (ореолов), выявленных на поисковых участках последующими горнобуровыми работами были открыты новые рудные тела, находящиеся на глубинах 40–350 м [1], что свидетельствует об эффективности газортутного метода поисков. Однако резкое сокращение бюджетных ассигнований на геологоразведочные работы привело к тому, что газортутный метод не только перестал совершенствоваться, но и применяться при поисковых работах. Поэтому в ИМГРЭ и БГГЭ были начаты исследования по наложенным литохимическим ореолам (аномалиям) ртути, при которых не требуется проведения специальных полевых работ. Для этого можно использовать обычные литохимические пробы (коренные и рыхлые), отобранные любыми организациями в разных регионах.

Концентрации ртути в наложенных литохимических ореолах часто являются низкими и их невозможно отделить от фона. Следовательно, необходимо разработать методику высокочувствительного анализа ртути и способ выделения полезного сигнала на уровне фона (помех). Для этого в пробах должна измеряться не только валовая ртуть с высокой чувствительностью, но и легкоадсорбируемая, которая имеет более низкую энергию связи с частицами горных пород, низкий фон и интенсивнее реагирует на ртутное дыхание месторождений. По своей сути легкоадсорбируемые наложенные литохимические ореолы должны быть близки к газортутным наложенным ореолам почвенного воздуха (газортутный метод).

По степени эффективной энергии связи ртути с частицами горных пород и почв построен ряд видов ее, в котором указанная энергия увеличивается слева направо: газовая→легко легкоадсорбируемая→легкоадсорбируемая→адсорбируемая→легко легкоабсорбируемая→легкоабсорбируемая→абсорбируемая→сингенетичная [2]. Предложенные названия видов нахождения ртути, вероятно, недостаточно корректны, но они качественно правильно отражают физико-химическую, энергетическую и динамическую

связь ртути с частицами пород и почв. Для определения содержаний каждого вида необходимо использовать свои приемы.

Здесь нами рассматриваются только методики высокочувствительного определения содержаний валовой и легкоадсорбируемой ртути в горных породах и почвах с помощью ртутных атомно-абсорбируемых газоанализаторов.

### **Основное оборудование**

Оно состоит из ртутного газоанализатора, системы золотых сорбентов, станка для намотки сорбентов, газового эталона и приставок. В качестве ртутных газоанализаторов применяются лучшие приборы ИМГРЭ-7 и 8, которые являются универсальными. Они способны измерять содержания ртути во всех средах и использоваться как пешеходные (переносные), так и лабораторные газоанализаторы для решения геологических и экологических задач [4]. Основные технические характеристики приборов достаточно близки, а отличие заключается в том, что внутри корпуса ИМГРЭ-8 находится насос с электродвигателем и таймером.

В газоанализаторах имеются два канала – рабочий и сравнительный. Рабочая кювета (канал) представляет собой стеклянную трубку длиной 26 см и диаметром 0,6 см. Свободное пространство внутри приборов между ультрафиолетовой лампой и фотоэлементом, равное 1 см, выполняет роль сравнительной кюветы (канала). Световые потоки излучателя в обоих каналах преобразуются фотоэлементами в напряжения, которые увеличиваются усилителями постоянного тока и затем подаются на преобразователь напряжения в частоту. При этом частотомер преобразует частоту импульсов с выхода преобразователя в напряжение. Обратное преобразование необходимо для установки стрелочного индикатора газоанализатора в нулевое положение перед началом измерений. При поступлении в рабочую кювету паров ртути баланс световых потоков в каналах нарушается, разность напряжений усилителей отличается от нуля и на выходе преобразователя напряжения в частоту появляются импульсы, число которых прямо пропорционально количеству паров ртути, попавших в рабочую кювету.

В атомно-абсорбционном анализе зависимость между поглощением ультрафиолетового излучения парами ртути и их концентрациями, согласно закону Бера, должна быть линейной. К сожалению, линейность часто соблюдается только в диапазоне содержаний двух порядков, что естественно является существенным пробелом, при котором высокие концентрации при измерении будут занижены. Для исправления этого недостатка в газоанализаторах сделано особое устройство, с помощью которого диапазон нормально измеряемых содержаний расширен до четырех порядков.

Однако прямые измерения содержаний ртути любыми атомно-абсорбируемыми газоанализаторами, исключая те, в которых используется эффект Зеемана, в горных породах и почвах невозможны, так как ультрафиолетовое излучение поглощается не только атомами ртути, но и различными

ми газами, дымами и пылью, которые возникают при термической возгонке ртути из проб. Часто эти мешающие примеси в тысячи-миллионы раз выше концентраций ртути, особенно при анализе проб почвенного горизонта А, в котором много гумуса. Для устранения мешающих примесей измерения производятся в два этапа: первый этап – возгонка ртути из проб вместе с мешающими примесями и осаждение ее на сорбентах, что происходит вне прибора; второй этап – десорбция ртути с сорбентов и измерения ее содержания газоанализатором в чистом атмосферном воздухе. В качестве сорбентов используются золотые сорбенты, основу которых составляет нихромовая проволока диаметром 0,2 мм, на которую наматывается виток к витку золотая нить диаметром 0,02 мм. Малый диаметр позволяет легко и быстро десорбировать ртуть при подогреве нихрома электротоком и снизить расходы золота. Намотка золотой нити на нихром производится с помощью специального станка, основными частями которого являются деревянная рама, направляющая станина, электромотор, сельсины, каретка и катушка [4]. После намотки нихромовая проволока с золотым покрытием сворачивается на спице в цилиндрическую спираль диаметром 1,4 мм, которая помещается в прозрачную чистую стеклянную трубку диаметром 2,0 мм, что позволяет при таком соотношении диаметров свести проскок паров ртути к минимуму и проводить осмотр состояния сорбента в любой момент, и принять меры к избавлению от влаги и других веществ, осевших на внутренней поверхности стекла или сорбента. Для соединения сорбента с коммуникациями прибора на стеклянную трубку плотно вставляются фторопластовые штуцера, через отверстия которых выведены медные провода, соединенные с нихромом для пропуска электротока через него. Для избежания подсоса через отверстия штуцеров на них надевают сверху плотно резиновые муфты.

Применение золотых сорбентов позволяет обеспечивать селективность изменений при наличии мешающих примесей и повышение чувствительности анализа в 15–30 раз путем сорбции ртути из больших объемов проходящего через сорбенты воздуха и ее десорбции с золотых сорбентов в малом объеме.

Количество и качество мешающих примесей при термовозгонке может существенно изменяться от одной пробы к другой, что влияет на сорбционные свойства золотых сорбентов, несмотря на стойкость золота (не окисляться при нагревании и совершенно устойчиво при воздействии влаги, воздуха, кислот, щелочей, сероводорода и др.). При этом сорбционные свойства сорбентов при переходе от проб с мешающими примесями к пробам, где они отсутствуют или их мало, могут восстанавливаться. Следовательно, неконтролируемые изменения сорбционных свойств сорбентов снижают реальную чувствительность и точность измерений.

Для контроля сорбционных свойств сорбентов при измерениях содержания в каждой пробе был предложен способ, при котором используются два последовательно соединенных золотых сорбента [4]. После сорбции паров ртути, возгоняемых из пробы, двумя последовательно соединенными сорбентами начинается десорбция второго сорбента (дальний от

анализируемой пробы) и измерения десорбированной ртути газоанализатором, затем – первого (ближний от пробы) и снова – второго. При этом сорбенты друг от друга не отсоединяются. Такая последовательность десорбции и измерений десорбированной ртути позволяет определить величину проскока паров ртути через первый и второй сорбенты. Величины проскока через сорбенты паров ртути и характеризуют сорбционные свойства сорбентов при определении концентраций ртути в конкретной пробе.

Величина проскоков паров ртути через систему двух сорбентов рассчитывается по формулам [4]:

$$\eta_1 = \frac{N_2}{N_1 + N_2 + N_2^1} 100\%, \quad (1)$$

$$\eta_2 = \frac{N_1}{N_1 + N_2^1} 100\%, \quad (2)$$

где:  $\eta_1$  и  $\eta_2$  – проскоки в % соответственно первого и второго сорбента.

$N_1$  – число импульсов прибора при десорбции первого сорбента,

$N_2$  – число импульсов прибора при десорбции второго сорбента,

$N_2^1$  – число импульсов прибора при повторной десорбции второго сорбента.

Система из трех последовательно соединенных золотых сорбентов является более точной для определения проскоков (сорбционных свойств). Величины проскоков для первого и второго сорбентов соответственно  $\eta_1$  и  $\eta_2$  для системы трех сорбентов определяются по формулам:

$$\eta_1 = \frac{N_2 + N_3}{N_1 + N_2 + N_2^1 + N_3}, \quad (3)$$

$$\eta_2 = \frac{N_3}{N_2 + N_3}, \quad (4)$$

где:  $N_3, N_2, N_1$  – импульсы прибора при десорбции ртути с сорбентов сначала третьего, который затем отсоединяется от системы, затем второго, первого и вновь второго. Измерения с тремя сорбентами увеличивают трудоемкость анализа, поэтому эту систему рационально использовать только при эталонировке (калибровке) газоанализаторов, когда нужно более точно определять цену импульса (чувствительность) прибора.

Пары ртути, поступающие на второй сорбент при возгонке их из пробы, частично не сорбируются (проскок), и эта часть не измеряется прибором, так как в этот момент газообразный поток из пробы проходит только через систему двух последовательно соединенных сорбентов, минуя прибор. Зная проскок через второй сорбент, можно примерно определить количество импульсов  $N_2(a)$ , которое измерил бы газоанализатор при десорбции ртути со второго сорбента, если бы проскок через него был равен нулю.

$$N_2(a) = \frac{N_2 \cdot 100\%}{(100\% - \eta_2)}, \quad (5)$$

где:  $N_2(a)$  – число импульсов, исправленное за проскок,  $N_2$  – число импульсов прибора, полученное при первой десорбции ртути со второго сорбента,  $\eta_2$  – величина проскока в %.

Для определения количества ртути атомно-абсорбционными газоанализаторами необходимо установить зависимость между величиной поглощения ультрафиолетового излучения и известными содержаниями ртути в эталоне. Для этого строится калибровочный график зависимости числа импульсов прибора от известных концентраций ртути. Изготовление стандартных образцов путем смешивания «пустой» породы и почвы с кинноварью или ртутными растворами (хлориды и др.) с расчетными концентрациями ртути неприемлемо при малых содержаниях. Поэтому для калибровки ртутных газоанализаторов разработано в ИМГРЭ и БГЭ специальное газовое эталонировочное устройство, которое позволяет достаточно надежно определять цену импульса прибора [4].

Приставка для измерений содержаний валовой ртути представляет собой миниатюрную печь для термовозгонки ртути из проб в виде стеклянной трубки с расширением у входного отверстия, где находится нихромовая петля, на которую устанавливается металлическая ложечка с пробой. Около выходного отверстия стеклянной трубки печи расположены бумажный фильтр Петрянова и затем два последовательно соединенных золотых сорбента на таком расстоянии от нихромовой печи, чтобы исключить существенный нагрев сорбентов (свыше  $100^\circ$ ) за счет потока горячего воздуха печи. Время, необходимое для нагрева пробы до заданной температуры и выхода из нее всей ртути, контролируется реле времени и прибором.

Для измерения содержаний легкоадсорбируемой ртути создана специальная приставка, где проба подвергается воздействию озона, который рождается ультрафиолетовым облучением воздуха, находящегося в закрытых для исследователя коммуникациях. Озон, как сильный окислитель, при взаимодействии с частицами рыхлого материала пробы восстанавливает ртуть из всех минералов и соединений и способствует более интенсивной десорбции сорбированной ртути и диссоциации ее из любых ртутных органических и неорганических соединений.

### **Методика и техника анализа**

Перед измерениями проверяют постоянство чувствительности газоанализатора, надежность работы оптической и электронной системы, что делается с помощью заслонки из золотой нити толщиной 0,02 мм, которая перекрывает мизерную постоянную часть светового потока рабочей кюветы. Это позволяет имитировать небольшие сигналы на самом чувствительном диапазоне, которые соизмеримы с ультрамалыми концентрациями рту-

ти в разных средах. среднее относительное расхождение числа импульсов прибора при 5–10 перекрытиях заслонкой составляют  $\pm 0,3$ –1%.

Для перевода импульсов в концентрации необходима эталонировка (калибровка) прибора с помощью газового устройства, принцип работы которого основан на использовании стационарной изотермической изобарической одномерной молекулярной (атомарной) диффузии насыщенных паров ртути из капилляра с применением для расчета концентраций строгой формулы Стефана, вытекающей из законов Фика и уравнения Менделеева-Клапейрона [4]. Такой способ приближает измерения к абсолютному уровню и минимизирует систематические ошибки, что позволяет сравнивать содержания ртути в разных средах.

При эталонировке наружный атмосферный воздух, который прокачивается со скоростью 1 л/мин, переносит пары ртути от эталона к системе трех последовательно соединенных золотых сорбентов в течение 1 минуты. При этом ртуть поглощается сорбентами, а воздух выбрасывается в наружную атмосферу. После этого последовательной десорбцией ртути с сорбентов путем нагрева электрическим током и последовательного измерения прибором десорбированной ртути с каждого сорбента получают суммарное число импульсов, которое прямо пропорционально количеству паров ртути, поступивших из эталона. Оно определяется расчетным путем по формулам [4]. Зная это и число импульсов, определяют цену деления импульса в пикограммах ( $10^{-12}$  г).

Эталонировка начинается тогда, когда наступила стационарная диффузия насыщенных паров ртути из капилляра эталонировочного устройства. Для этого требуется 30–40 минут непрерывной прокачки наружного воздуха через эталон со скоростью 1 л/мин. Критерием возникновения стационарной диффузии является постоянство импульсов газоанализатора при эталонировке. После этого производится 10 независимых измерений с системой трех последовательно соединенных сорбентов. Среднее из данных десяти наблюдений берется для вычисления цены деления импульса. Такая процедура производится раз в квартал или при замене сорбентов, или после ремонта прибора.

При валовом анализе ртути пробы, отобранные из коренных, рыхлых пород и почв, проходят такую же процедуру (дробление, истирание), как и пробы для спектрального анализа. Затем анализируемая с помощью объемного дозатора (масса 0,05 г) насыпается в металлическую ложечку, устанавливаемую на нихромовую петлю, которая нагревает в течение 30–60 сек. рыхлую массу до температуры  $70^{\circ}$ , что достаточно для возгонки всей ртути из пробы. Когда нагрев пробы закончен и пары ртути амальгамировались на двух последовательных сорбентах, то путем переключения крана наружный воздух проходит уже через прибор в течение 10–30 сек. для очистки коммуникаций и сорбентов от мешающих примесей. Достоверность очищения проверяется стрелочным индикатором прибора, который занимает нулевое положение при чистых коммуникациях. При наличии большого количества органики (углистые сланцы, гумул почв и др.)

этот процесс может происходить в течение 3–5 минут. После очистки включается электроток, который нагревает нихром с золотой нитью сорбента в течение 2–4 сек., что достаточно для полной десорбции. Десорбированная ртуть наружным воздухом переносится в прибор для измерений, проходя предварительно через второй бумажный фильтр Петрянова с целью более полной очистки от мешающих примесей. Определение оптимального времени термической возгонки ртути из пробы производится путем повторного ее подогрева. Если при этом отсчет в импульсах будет составлять 5% относительно первого подогрева, то время термической возгонки необходимо увеличить. Анализ следующей пробы производится тогда, когда произведена полная десорбция ртути с сорбентов, что фиксируется газоанализатором. Во время термической возгонки ртути из пробы производится чистка рабочей кюветы прибора воздушным потоком, проходящим по независимым коммуникациям от воздухопроводов, по которым газообразные вещества подогреваемой пробы выбрасываются в наружную атмосферу. Следовательно, осуществляется чистка рабочей кюветы перед каждым измерением, что очень важно для качественной работы газоанализатора.

При измерениях нужно определять фон установки (прибор, печь и коммуникации), сведя его к минимуму путем смены фильтров, чистки коммуникаций и рабочей стеклянной кюветы прибора. Измерение фона установки производится так же, как и анализ пробы. Различие в том, что в печи подогревается металлическая ложечка без пробы. Для проверки стабильности работы всей измерительной системы и зараженностью ею ртутью, особенно после измерений высоких содержаний в пробах, анализируется контрольная проба с известной концентрацией ртути. Для ее приготовления берутся рыхлые породы с фоновым содержанием, тщательно просеиваются, растираются и перемешиваются и затем анализируются 10–15 раз прибором с определением среднего значения. Контрольная проба находится в чистой стеклянной емкости с притертой пробкой, чтобы предохранить ее от сорбции ртути из воздуха помещения. Перед измерением контрольная проба тщательно перемешивается путем встряхивания стеклянной емкости. Масса контрольной пробы равна 200–300 г, чтобы ее хватило на многие измерения. Фон установки определяется перед измерением содержаний ртути в контрольной пробе. При нормальной работе газоанализатора совместное измерение фона и контрольной пробы производится 3 раза в течение рабочего дня (начало, середина и окончание). При определении содержаний ртути значение фона установки вычитается из количества импульсов, полученных при измерениях проб.

Для повышения точности каждая проба анализируется дважды в один прием, что позволяет выяснить надежность измерений и определить относительное расхождение в измерениях для каждой пробы. Относительное расхождение между первым и вторым измерением не должно превышать  $\pm 15\%$ . В противном случае производится третье измерение. Если расхождения больше  $\pm 15\%$  происходит часто, то необходимо устранить причину этого путем чистки коммуникаций, сорбентов и др.

При анализе легкоадсорбируемой ртути рыхлая проба после просеивания через сито 0,5 мм без истирания, чтобы предотвратить потерю этого вида ртути, загружается массой 10–20 г в стеклянную емкость и плотно закрывается крышками из фторопласта, в которых имеются отверстия. После этого включается генератор, загорается шариковая ультрафиолетовая лампа, которая находится внутри стеклянной трубки. Затем включается насос и чистый наружный атмосферный воздух проходит через зазоры между шариковой лампой и стеклянной трубкой, где и происходит фотохимический процесс образования озона. Ультрафиолетовая лампа излучает кванты, которые поглощаются молекулой кислорода, что приводит к ее разложению на два атома кислорода, которые и участвуют в образовании озона. Воздух с озоном проходит через частицы пробы, восстанавливая, десорбируя ртуть и диссоциируя ее соединения. После этого ртуть с воздушным потоком проходит через бумажные фильтры и два последовательно соединенных золотых сорбента. Последующий процесс измерения аналогичен определению содержаний валовой ртути.

### *Полученные результаты*

Изложенные выше приемы методики и техники атомно-абсорбционного анализа были использованы при эталонировке газортутных анализаторов ИМГРЭ-7 и 8 и определений содержаний валовой и легкоадсорбируемой ртути в коренных породах и почвах Среднего Урала (лист О-40).

Данные по десяти измерениям с тремя последовательными сорбентами при эталонировке приведены в табл. 1. Относительное расхождение каждого измерения относительно их среднего значения изменяется в пределах  $\pm 0,5$ – $3,7\%$ . При внесении поправок за проскок для двух сорбентов снижается относительная погрешность (относительно суммы импульсов трех последовательных сорбентов) с  $\pm 4,8$  до  $2,5\%$  и с  $\pm 3,8$  до  $1,1\%$ . Приведенные данные свидетельствуют о надежности газового эталонировочного устройства и необходимости введения поправок за проскок паров ртути через сорбенты. Надежность методики и техники эталонирования подтверждается также устойчивостью цены одного импульса прибора при трех независимых эталонировках в течение 1999–2001 гг., когда цена импульса была равна 0,48 (см. табл. 1), 0,46 и 0,49 пикограмм (табл. 2).

Цена одного импульса прибора при валовом анализе составила 0,46 пикограмм (пг). С учетом флуктуации прибора можно надежно фиксировать значения, начиная с четырех импульсов, т.е. реальная чувствительность равна 2 пг, а при навеске 0,05 г –  $0,4 \cdot 10^{-8}\%$ . Если принять суммарную величину импульсов с поправкой за истинное значение, то при ее неучете относительная погрешность валового анализа коренных и почвенных проб составит  $\pm 1,5$ – $3,7\%$ , а анализа легкоадсорбируемой ртути –  $\pm 0,3$ – $7,3\%$  (см. табл. 2). При реальной чувствительности прибора 2 пг, реальная чувствительность определения содержаний легкоадсорбируемой ртути при навеске пробы 10 г составит  $2 \cdot 10^{-11}\%$ .

**Результаты эталонировки (калибровки) прибора ИМГРЭ-8  
с тремя последовательными золотыми сорбентами  
1 имп. равен 0,48 мг**

№ п/п	Число импульсов прибора <sup>1</sup>									Проскоки в % <sup>2</sup>				Относитель- ная погреш- ность <sup>3</sup> , %
	N <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub> <sup>1</sup>	N <sub>2</sub> (a)	N <sub>2</sub> (в)	Σ <sub>1</sub>	Σ <sub>2</sub>	Σ <sub>3</sub>	η <sub>1</sub>	η <sub>1</sub> <sup>1</sup>	η <sub>2</sub>	η <sub>2</sub> <sup>1</sup>	
1	38	256	67	636	283	294	959	986	997	26,69	29,50	9,50	12,90	1,1(3,8)
2	45	287	61	648	314	332	996	1023	1041	28,82	31,89	8,60	13,55	1,7(4,3)
3	46	272	54	640	295	318	966	989	1012	28,16	31,42	7,78	14,47	2,3(4,5)
4	46	282	50	609	305	328	941	964	987	29,97	33,23	7,59	14,02	2,3(4,7)
5	46	276	59	674	300	322	1009	1033	1055	27,35	30,52	8,05	14,29	2,1(4,4)
6	49	275	55	648	298	324	978	101	1027	28,12	31,55	7,82	15,12	2,5(4,8)
7	37	289	62	659	316	326	1010	1037	1047	28,61	31,14	8,60	11,35	1,0(3,5)
8	41	256	54	630	278	297	940	962	981	27,23	30,28	7,89	13,80	1,9(4,2)
9	39	283	51	627	306	322	961	984	1000	29,45	32,20	7,52	12,11	1,6(3,9)
10	48	271	60	643	296	319	974	999	1022	27,82	31,21	8,53	15,05	2,3(4,7)

<sup>1</sup> N<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>1</sub> – импульсы при десорбции паров ртути с третьего, второго, первого сорбентов, N<sub>2</sub><sup>1</sup> – при второй десорбции со второго. N<sub>2</sub>(a), N<sub>2</sub>(в) – с поправками за проскок соответственно с двумя и тремя сорбентами. Σ<sub>1</sub> – сумма импульсов двух сорбентов, Σ<sub>2</sub> – с поправкой за проскок, Σ<sub>3</sub> – сумма импульсов трех сорбентов.

<sup>2</sup> η<sub>1</sub> и η<sub>1</sub><sup>1</sup> – проскоки первого сорбента соответственно при двух и трех сорбентах, η<sub>2</sub> и η<sub>2</sub><sup>1</sup> – то же для второго сорбента.

<sup>3</sup> В скобках погрешность без поправок за проскок.

Такие высокие чувствительности определения содержаний ртути в литохимических пробах необходимы, чтобы фиксировать значимые концентрации валовой и легкоадсорбируемой ртути в разных породах и почвах в любых регионах, что позволит строить карты ртутOMETрического поля в любом масштабе съемки в соответствии с целями и задачами геологических работ.

Результаты ртутOMETрической съемки масштаба 1:200 000 в Восточном Забайкалье (лист М-50-III, Балей) и масштаба 1:1000 000 в Среднем Урале (лист О-40) свидетельствуют о необходимости проведения в дальнейшем ртутOMETрических работ при прогнозировании и поисках месторождений. В Балейском золоторудном районе выявлены повышенные поля концентраций валовой ртути, которые пространственно совпадают с золоторудными месторождениями Балей и Тасеевское, а также установлены поля резко пониженных концентраций, которые на два порядка ниже кларка и 10–20 раз ниже фона. Резко пониженные концентрации валовой ртути в любых породах могут свидетельствовать о значительном их палео-прогреве за счет глубинных тепловых потоков и подъема флюидов, благодаря чему могут возникнуть условия, могущие приводить к возникнове-

Таблица 2

**Импульсы и вычисленные проскоки паров ртути  
через золотые сорбенты. Средний Урал, лист О-40**

№ п/п	№ проб	Число импульсов прибора <sup>1</sup>						Проскоки в % <sup>2</sup>		Относитель- ная погреш- ность, %
		N <sub>2</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub> <sup>1</sup>	N <sub>2</sub> (a)	Σ <sub>1</sub>	Σ <sub>2</sub>	η <sub>1</sub>	η <sub>2</sub>	
<i>Валовый анализ ртути, 1 имп. равен 0,46 мг</i>										
Коренные породы										
1	1-22-3	108	269	1021	136	1398	1426	7,73	20,85	2,0
2	10-4-3	115	256	824	151	1195	1231	9,62	23,70	2,9
3	20-15-3	223	412	1606	280	2241	2298	9,95	20,42	2,5
4	27-6-3	242	811	2635	316	3688	3675	6,56	23,53	2,0
5	31-3-3	1655	4488	11609	2295	17752	18392	9,32	27,88	3,5
Почвенный горизонт А										
1	1-1-1	366	918	2396	506	3680	3820	9,95	27,70	3,7
2	6-7-1	229	727	1968	314	2924	3009	7,83	26,98	2,8
3	12-6-1	250	798	2235	339	3283	3372	7,61	26,31	2,6
4	29-34-1	143	610	1669	195	2422	2474	5,90	26,77	2,1
5	34-35-1	227	1257	3023	321	4507	4601	5,04	29,37	2,0
Почвенный горизонт В										
1	6-26-2	368	2437	6405	508	9210	9350	4,00	27,56	1,5
2	11-42-2	161	705	2376	209	3242	3290	4,97	22,88	1,5
3	19-45-2	175	635	2006	230	2816	2871	6,21	24,04	1,9
4	23-18-2	172	551	1397	240	2120	2188	8,11	28,29	3,1
5	35-33-2	162	497	1510	215	2169	2222	7,47	24,76	2,4
<i>Анализ легкоадсорбируемой ртути, 1 имп. равен 0,49</i>										
Коренные породы										
1	6-47-3	379	623	1661	521	2663	2805	14,23	27,28	5,1
2	12-11-3	318	471	1715	405	2504	2591	12,70	21,55	3,4
3	16-13-3	13	342	1088	17	1443	1447	0,90	23,92	0,3
4	23-25-3	65	170	714	80	949	964	6,85	19,23	1,6
5	35-21-3	784	953	3864	977	5601	5794	13,99	19,78	3,3
Почвенный горизонт А										
1	14-23-1	95	92	304	124	491	520	19,34	23,23	5,6
2	14-41-1	95	93	334	121	522	548	18,20	21,78	4,7
3	15-35-1	190	180	592	248	962	1020	19,75	23,32	5,7
4	21-13-1	48	46	132	65	226	243	21,24	25,84	7,0
5	22-2-1	77	938	2678	104	3693	3720	20,85	25,94	7,3
Почвенный горизонт В										
1	6-31-2	387	1535	4969	507	6891	7011	5,62	23,60	1,7
2	12-42-2	72	466	1650	92	2188	2208	3,29	22,02	0,9
3	18-61-2	28	404	1242	37	1674	1683	1,67	24,54	0,5
4	26-3-2	92	678	2333	119	3103	3130	2,96	22,52	0,9
5	35-37-2	125	574	1796	165	2495	2535	5,01	24,22	1,6

<sup>1</sup> N<sub>2</sub>, N<sub>1</sub> – импульсы при десорбции ртути со второго и первого сорбентов. N<sub>2</sub><sup>1</sup> – при второй десорбции со второго. N<sub>2</sub>(a) – импульсы второго сорбента поправкой за проскок, Σ<sub>1</sub> – сумма импульсов двух сорбентов, Σ<sub>2</sub> – с поправкой за проскок.

<sup>2</sup> η<sub>1</sub> – проскок первого сорбента, η<sub>2</sub> – проскок второго сорбента.

нию рудных месторождений [3]. При палеопрогреве горные породы теряли ртуть в силу ее летучести. Такие версии подтверждаются близостью месторождений Балей и Тасеевское к зоне интенсивного палеопрогрева, картируемой резко пониженными концентрациями ртути. Аномалии повышенных содержаний легкоадсорбируемой ртути больших размеров фиксируют проницаемые зоны, а локальные – рудные зоны и месторождения.

Аналогичные результаты получены и на Среднем Урале, где к зонам проницаемости, картируемым повышенными содержаниями легкоадсорбируемой ртути, помимо рудных зон и рудных месторождений, приурочены некоторые нефтяные и нефтегазовые месторождения. С региональными зонами палеопрогрева, картируемые резко пониженными полями ртути, пространственно совпадают некоторые металлогенические зоны и нефтегазоносные площади.

### **Выводы**

Высокочувствительный атомно-абсорбционный анализ ртути в горных породах и почвах имеет своей целью повышение эффективности прогнозирования и поисков рудных, нефтяных и газовых месторождений путем изучения наложенных аномалий и ореолов валовой и легкоадсорбируемой ртути как в открытых, так и закрытых районах. Высокая чувствительность достигнута благодаря приборам ИМГРЭ-7 и 8, методике и технике измерений, а также применению специального газового устройства для эталонировки.

Использование двух последовательно соединенных золотых сорбентов позволяет определять сорбционные свойства (проскок) сорбентов при измерениях концентраций ртути в каждой пробе, что повышает чувствительность и точность наблюдений.

Необходимо дальнейшее развитие и совершенствование методики и техники атомно-абсорбционного анализа путем высокочувствительных измерений содержаний новых видов ртути легкоадсорбируемой и адсорбируемой в горных породах и почвах и использование этих разработок для решения многоаспектных геологических задач, особенно изучение концентрационных полей валовой и видовой ртути в разных масштабах съемки.

### **Литература**

1. *Фурсов В.З.* Газортутный метод поисков месторождений полезных ископаемых. – М.: Наука, 1983, 203 с.
2. *Фурсов В.З.* Возможности ртутметрии. – М.: ИМГРЭ, 1998, 186 с.
3. *Фурсов В.З.* Особенности ртутного геохимического поля. // Докл. АН России, 2000, т. 375, № 5, с. 666–670.
4. *Фурсов В.З.* Опыт атомно-абсорбционного анализа ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, 152 с.
5. *Фурсов В.З., Степанов И.И.* Новые типы ртутных атомно-абсорбционных фотометров для геохимических поисков. // Разведка и охр. недр, 1971, № 10, с. 38–43.

*Н.С. Сафронова, Г.Н. Мазо,  
Н.А. Титаева, Е.С. Шепелева*

## **ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ АТОМНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**

*МГУ, Москва*

Для прямого одновременного определения содержания тяжелых металлов (Cd, Cu, Cr, Co, Pb, Ni, Fe, Mn, Mo, Zn, V, Sn) в геохимических объектах (почвах, донных отложениях, растительности, природных водах и снеговых пробах) использовали метод атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом (ДР-АЭС) с вдуванием порошковых проб в разряд с потоком воздуха, а также метод атомно-флуоресцентной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АФС). Комплексное использование методов ДР-АЭС и ИСП-АФС в сочетании с методом химического фазового анализа позволило разработать методику определения форм существования тяжелых металлов в донных отложениях. Проведено сопоставление эффективности воздействия на выбранный объект ряда экстрагентов, наиболее широко используемых для оценки форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях и почвах. Сопоставление действия реагентов проведено при использовании двух подходов к эксперименту: прямого и последовательного. Степень извлечения микрокомпонентов экстрагентами из донных отложений контролировали одновременно как по жидкой фазе методом ИСП-АФС, так и по твердой фазе методом ДР-АЭС, что улучшает надежность и правильность определения.

### ***Введение***

Тяжелые металлы (ТМ) играют важную роль в природных геохимических процессах, что определяется их высокой реакционной способностью, склонностью к комплексообразованию и поляризации. Кроме того, ТМ являются одним из основных компонентов техногенного загрязнения окружающей среды. Следует отметить, что эти элементы не деградируют со временем под воздействием окружающей среды, а изменяются лишь их химическая форма нахождения и уровни содержания. Поэтому важной задачей исследования является не только определение валового содержания ТМ, но и характеристика их форм существования в указанных объектах.

Целью настоящей работы являлось исследование возможностей метода атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом (АЭС-ДР) при использовании метода вдувания порошковых проб в разряд с потоком воздуха, а также метода атомно-флуоресцентной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АФС-ИСП) для прямого одновременного определения ряда токсичных элементов (Cd, Cu, Cr, Co, Fe, Pb, Ni, Mn, Mo, Zn, V, Sn) в геохимических объектах: почвах, донных отложениях пресных водоемов, природных поверхностных водах, снеговых пробах, а также наземной и водной растительности. Для донных отложений, являющихся одним из важнейших звеньев аквасистем и влияющих на процессы

распределения металлов между отдельными составляющими водных объектов, поставлена задача оценки эффективности комплекса указанных методов атомной спектроскопии в сочетании с методом химического фазового анализа для исследования форм существования ТМ. Аналитические исследования проводили на образцах, отобранных в районе волжских водохранилищ [1, 8, 9], преимущественно Ивановского на Верхней Волге, являющегося источником питьевого водоснабжения для г. Москвы.

### **Аппаратура**

**АЭС-ДР метод.** Анализ твердых проб проводили на спектроаналитическом комплексе «АИ-ЗК-Резонанс» (ИГЕМ РАН). Спектроаналитический комплекс включает в себя:

– Полуавтоматическое устройство подачи проб в дуговой разряд (время экспозиции 20 сек.);

– Систему силового питания дуги переменного тока «Резонанс» [6], представляющую собой одноконтурный индуктивно емкостный преобразователь сетевого напряжения в источник тока. Система «Резонанс» включена в виде дополнительного режима в схему серийного генератора дуги переменного тока «ИВС-28». Сила тока составляла 35 А;

– Дифракционный спектрометр «ПГС-2» (Карл Цейсс Йена, Германия) с дифракционной решеткой 651 штр/мм, обратной линейной дисперсией 0,74 нм/мм и разрешением 0,009 нм.

Используемый в спектральной установке генератор тока «Резонанс», построенный на принципе феррорезонанса напряжений, обеспечивает заданное значение силы тока в низкоомной нелинейной нагрузке независимо от вариаций ее сопротивления [6]. Сила тока задается только генератором и не зависит от состава пробы, благодаря чему наблюдается высокая стабильность условий атомизации пробы и возбуждения спектров. Для регистрации спектров использовали фотоэлектрическую кассету ФЭК5/3648 (Институт спектроскопии РАН, фирма «МОПС»), предназначенную для замены фотопластинок в спектрографах высокого разрешения. В фотоголовке ФЭК5/3648 размещены пять линейных приемников с рядовой связью (ПЗС) производства фирмы Тошиба (Япония). Каждая ПЗС-линейка содержит 3648 элементов (пикселей) и позволяет регистрировать оптический диапазон 21 нм, причем диапазон мертвой зоны между ПЗС-линейками составляет 9 нм. Таким образом, на установке «АИ-ЗК Резонанс» одновременно регистрируется спектральная область 105 нм. Для определения всех указанных выше элементов необходимо зарегистрировать спектр объекта дважды, при разных углах поворота дифракционной решетки. В этом случае аналитические линии элементов, попадающие в мертвую зону, будут также зарегистрированы. Регистрация на фотопластинах также использовалась в случае ограниченного количества исследуемого вещества, например, для анализа сухих остатков снеговых вод.

**АФС-ИСП метод.** Содержание ТМ в кислых и щелочных растворах проводили методом атомно-флуоресцентной спектроскопии с индуктив-

но связанной плазмой (ИСП-АФС) с помощью спектрометра АФС-2000 фирмы БЭРД (США). Минимальное количество раствора, необходимое для проведения анализа, – 5 мл. Анализируемый раствор подается в виде аэрозоля в индуктивно связанную аргоновую плазму, где происходит атомизация. Флуоресценция атомов анализируемого элемента возбуждается выше уровня интенсивности атомного излучения в ИСП и непрерывного фона импульсными лампами с полым катодом, работающими на частоте 500 Гц, и синхронно измеряется на этой же частоте. Это позволяет отделять постоянное фоновое излучение от аналитического сигнала и таким образом освободиться от спектральных помех и взаимного спектрального влияния элементов, определяемых одновременно. Аналитическая спектральная линия (табл. 1) вырезается из спектра с помощью узкополосного интерференционного фильтра. Поскольку для каждого элемента существует свой предпочтительный набор рабочих параметров прибора, обеспечивающий наилучшие аналитические характеристики, то при одновременном анализе нескольких элементов приходится устанавливать компромиссные рабочие параметры, добиваясь удовлетворительных аналитических характеристик для всех элементов. Для одновременного определения были подобраны и установлены следующие условия и рабочие параметры: мощность плазменного ВЧ-генератора – 650 Вт; поток плазмообразующего газа (аргона) – 10 л/мин; поток газа-носителя (аргона) – 1,7 л/мин; скорость подачи анализируемого раствора – 1,6 мл/мин. Каждое измерение складывалось из 10 импульсов ламп длительностью 0,5 с каждый. Калибровку детекторов проводили по двум точкам. Нижние границы определяемых содержаний  $C_{II}$  (10 $\sigma$ -критерий) для каждого из определяемых элементов приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Аналитические линии и нижние границы определяемых содержаний (10 $\sigma$ -критерий) методов атомной спектроскопии**

Элемент	Аналитическая линия, нм	ДР-АЭС, $C_{II}$ , мг/кг			Природные воды, экстракты	
		Почвы	Зола растений	Сорбенты	Аналитическая линия, нм	ИСП-АФС $C_{II}$ , мкг/л
Cd I	228,80	0,12	0,2	0,4	228,80 I	0,8
Co I	345,35	0,9	1,0	1,1	240,72 I	10,0
Cr I	301,49 302,15	0,8	0,8	1,0	357,86 I	10,0
Cu I	327,39 282,43	0,05 10,0	0,05 10,0	0,05 12,0	324,75 I	6,0
Fe I	302,06	0,8	0,8	0,8	248,32 I	10,0
Mn I	279,48	0,6	0,6	0,8	279,48 II	4,0
Mo I	317,03	0,6	0,7	0,8	313,26 I	150,0
Ni I	341,48	0,5	0,6	0,9	231,10 I	10,0
Pb I	283,31	0,9	1,0	1,5	216,99 I	45,0
Sn I	283,99	0,8	1,0	2,0	224,60 I	300,0
V I	318,34	0,9	1,0	1,2	318,34 I	250,0
Zn I	334,50 213,85	1,2 0,8	1,2 0,8	1,5 1,0	213,85 I	1,0

## Реагенты и стандарты

Для получения количественной информации о формах нахождения ТМ в донных отложениях использовали схему (рис. 1), включающую химический фазовый анализ методом селективного растворения с последующим анализом жидкой и твердой фаз методами ИСП-АФС и ДР-АЭС.

Для приготовления растворов использовали реактивы особой чистоты. При проведении химического фазового анализа использовали следующие элюэнты [3–5, 10, 15]: водный раствор этилового спирта (70%); 1,0 моль/л водный раствор ацетата натрия, подкисленный уксусной кислотой до  $\text{pH}=7,0$ ; водный раствор, приготовленный смешением растворов ацетата натрия (1 моль/л) и уксусной кислоты (1 моль/л) в соотношении 1:2 с  $\text{pH}=3,9$ ; 0,1 моль/л водный раствор  $\text{NaOH}$ ; реактив Честера, представляющий собой 0,8 моль/л водный раствор солянокислого гидроксилamina, растворенного в 27%-ной уксусной кислоте; 1 и 10%-ные растворы соляной кислоты. Для разбавления использовали деионизованную воду (18M $\Omega$ , система очистки Милмкью) и азотную кислоту (осч, МЕРК). В качестве буферного порошка для АЭС-ДР метода использовали угольный порошок марки ОСЧ-8-4.

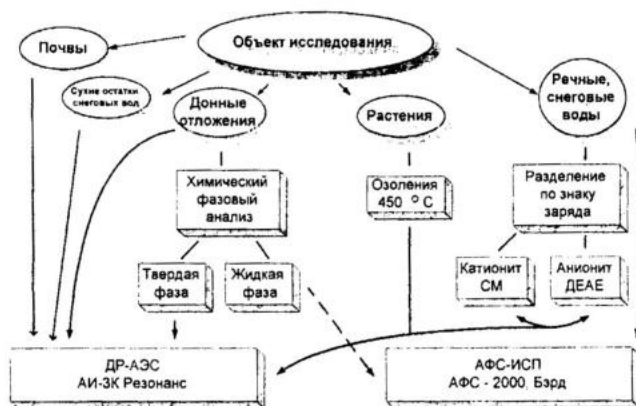


Рис. 1. Схема анализов эколого-геохимических образцов.

Для разделения комплексных и ионных форм ТМ в природных водах по знаку заряда использовали целлюлозные иониты с гидрофильной матрицей: анионит ДЕАЕ – (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и катионит СМ (карбоксиметилцеллюлоза) [2, 4]. При определении ТМ в целлюлозных сорбентах использовали образцы сравнения, приготовленные весовым методом, матрицей в которых являлись исходные сорбенты СМ и ДЕАЕ. Микрокомпоненты вводились в матрицу в виде оксидов марки ОСЧ. Для фильтрования природных вод, талых снеговых вод и элюатов использовали ультрафильтры «Сынпор» с размером пор 400–500 нм. Стандартные растворы, приготовленные в день проведения измерений путем соответствую-

ющего разбавления стандартных спектрохимических растворов (1000 ppm) фирмы СПЕКС, использовали для калибровки детектора спектрометра АФС-2000 и при определении ТМ в сухих остатках снеговых вод на установке АИ-ЗК-Резонанс. В последнем случае 8 мл раствора наносили на угольный порошок и выпаривали под ИК-лампой. Для построения градуировочных графиков при определении ТМ в почвах, донных отложениях и растительности методом АЭС-ДР использовали ГСО: СКР-1, 2, 3; СЧТ-1, 2, 3; СДПС-1, 2, 3; СДО-1, 2, 3; СП-1, 2, 3; СБМТ-02, СБМП-02, СБМК-02 [7].

### **Методы подготовки и анализа проб**

Объектами исследования являлись твердые образцы (донные отложения, почвы, твердая фаза снеговых проб и зола растений) и жидкие пробы (природные воды, талый снег и вытяжки из донных отложений) (см. рис. 1). В настоящее время наиболее распространенными методами определения элементного состава являются ИСП-МС, ИСП-АЭС, ААС, в которых, как правило, анализируют жидкую фазу [11–14]. Процедура перевода твердой пробы в жидкую требует продолжительного времени, не исключает внесения загрязнений из реактивов, а также неполноты разложения ряда соединений. Схема, представленная на рис. 1, предлагает прямой анализ проб без их предварительного разложения.

*Почвы, донные отложения.* Из усредненной, перетертой до размера частиц 40–60 мкм пробы массой 1 г отбирали навески массой 20 мг. Число параллельных навесок составляло не менее 3. Пробу смешивали со 100 мг угольного порошка. Идентичную процедуру проводили для ГСО, выбирая их таким образом, чтобы они по составу и соотношению концентраций макрокомпонентов соответствовали анализируемому образцу. Образцы анализировали АЭС-ДР методом. Линейная область градуировочного графика не превышает интервала по концентрации от 2 до 2,5 порядков.

*Наземная и водная растительность.* Растения высушивали при комнатной температуре. Навеску усредненной пробы массой от 5 до 10 г озоляли при температуре 450°C в муфельном шкафу. Потери при озолении определяли весовым методом. Затем 20 мг золы смешивали со 100 мг угольного порошка и количественно определяли ТМ методом АЭС-ДР. Озоление ГСО растений проводили в тех же условиях.

*Природные воды, вытяжки из донных отложений.* Пробы поверхностных природных вод фильтровали через фильтры «Сынпор» и подкисленные азотной кислотой фильтраты анализировали методом АФС-ИСП на содержание ТМ. Вытяжки из донных отложений декантировали, фильтровали через фильтры «Сынпор» и элюаты также анализировали методом АФС-ИСП. Для разделения химических форм ТМ по знаку заряда 0,5 л отфильтрованной природной воды пропускали через целлюлозные сорбенты СМ и ДЕАЕ. После проведенной процедуры сорбент высушивали, перетирали, отбирали 30 мг образца и смешивали с 100 мг буферной

смеси, в состав которой входил угольный порошок и хлорид натрия (4 масс. %). Полученные таким образом пробы анализировали методом АЭС-ДР.

*Снеговые пробы.* Талые снеговые пробы отфильтровывали через фильтры «Сынпор», консервировали азотной кислотой и полученный раствор анализировали методом АФС-ИСП. Кроме того, 1 литр отфильтрованных проб выпаривали на водяной бане до объема 50–40 мл, переносили в фарфоровую чашку и выпаривали до сухого остатка, предварительно поместив в чашку 110 мг угольного порошка. Весовым методом контролировали массу сухого остатка. Осадок с фильтра и сухие остатки вод анализировали методом АЭС-ДР.

### **Метод химического фазового анализа**

На рис. 2 представлена схема проведения постадийных вытяжек из донных отложений, в которой указаны реагенты, формы извлекаемых элементов и условия проведения эксперимента. Экстракцию проводили в статических условиях. Исходная проба донных отложений массой 20 г последовательно подвергалась воздействию каждого реагента. Кроме последовательного извлечения металлов селективными экстрагентами, использовали и прямое извлечение, при котором исходная проба массой 2 г подвергалась воздействию каждого из экстрагентов при аналогичных условиях. Схема этого эксперимента представлена на рис. 3. На каждой стадии последовательного и прямого извлечения различных форм соединений исследуемых элементов содержание ТМ определяли в жидкой фазе элюата методом ИСП-АФС и в твердой фазе донных отложений методом АЭС-ДР.

### **Элементный анализ**

В табл. 1 приведены нижние границы определяемых содержаний  $C_n$  (10 $\sigma$ -критерий) для почв, донных отложений, золы растений, природных вод и сорбентов. Предлагаемый в работе вариант метода АЭС-ДР позволяет количественно анализировать объекты с любым типом матрицы, в том числе органической. Это позволило модифицировать методику, предложенную в работе [2], активно используемую в анализе природных вод для разделения сосуществующих форм металлов по знаку заряда. Традиционно используемая стадия элюирования целлюлозы щелочью и кислотой заменена прямым определением ТМ в сорбентах. Модифицированная методика особенно удобна в полевых условиях, так как это позволяет транспортировать пробу для лабораторных исследований без ограничения сроков ее хранения. Кроме того, прямой анализ сорбентов можно рекомендовать для химико-спектральных методов, использующих сорбционные методы для концентрирования следовых элементов.

В отфильтрованных снеговых водах методом АФС-ИСП было проведено прямое определение содержания элементов, указанных в табл. 1. Определение ТМ методом АЭС-ДР в сухих остатках, посаженных на уголь-

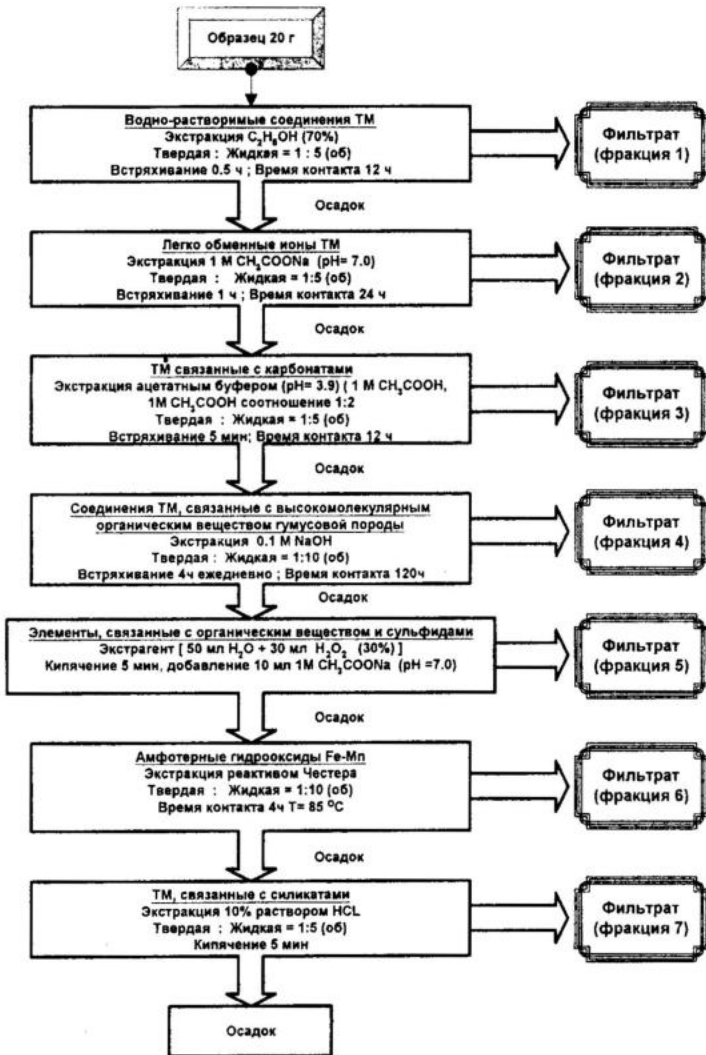


Рис. 2. Схема проведения постадийных вытяжек из донных отложений.

ный порошок, показало хорошую сходимость результатов. Хотя масса сухого остатка, полученного из 1 л снеговой воды, для отдельных проб не достигала 20 мг, однако предложенная методика позволила определять ТМ в снеговых водах меньшей минерализации.

Проверку правильности результатов определения ТМ в почвах, донных отложениях, растениях, природных водах проводили по ГСО (табл. 2). Относительное стандартное отклонение  $S_r$  ( $n=5$ ) при применении ИСП-АФС варьирует от 1 до 8% в зависимости от элемента и определяемой концентрации, а для АЭС-ДР – от 1 до 9%.

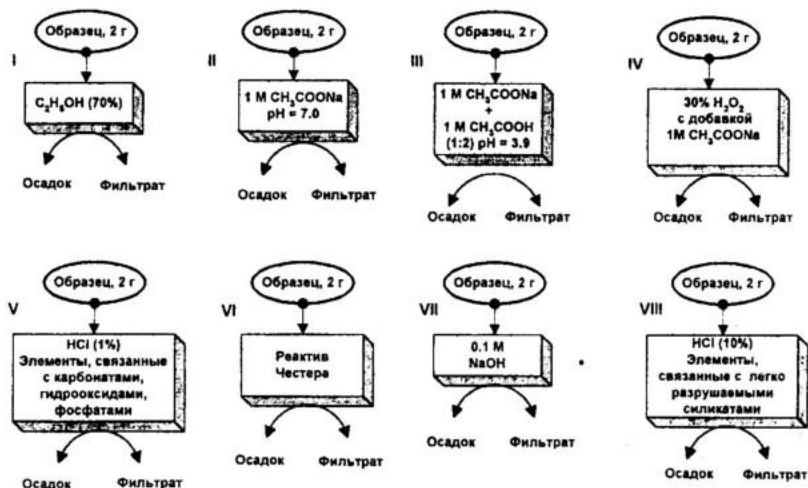


Рис. 3. Схема проведения прямого извлечения ТМ из донных отложений серий экстрагентов.

Таблица 2

**Проверка правильности результатов метода ДР-АЭС по ГСО СКР-1,2 (n=5, t<sub>рf</sub>=2,57, P=0,95)**

Элемент	Стандартные образцы	Аналитическая линия, нм	C <sub>ат</sub> , мг/кг	C <sub>н</sub> , мг/кг	Стандартное откл. S	t <sub>рf</sub> s / √n	C <sub>ат</sub> -C <sub>н</sub>  , мг/кг
Cd I	СКР-1	228,80	0,120	0,128	0,01	0,012	0,008
Co I	СКР-2	345,35	63,0	65,0	4,6	5,3	2,0
Cu I	СКР-1	327,39	47,0	45,0	3,3	3,8	2,0
	СКР-2	282,43	170,0	165,0	8,5	9,7	5,0
Mn II	СКР-1	261,02	392,0	410,0	17,0	19,4	18,0
Mo I	СКР-1	317,03	3,00	3,10	0,16	0,18	0,10
Ni I	СКР-1	341,48	54,0	54,8	3,0	3,4	0,8
Pb I	СКР-1	283,31	23,0	22,3	1,3	1,5	0,7
Zn I	СКР-2	334,50	270,0	250,0	21,0	24,0	20,0

Примечание. C<sub>ат</sub> – аттестованная концентрация, C<sub>н</sub> – найденная концентрация.

**Определение форм существования ТМ в донных отложениях**

Донные отложения – одно из важнейших звеньев аквасистемы, в которых происходит накопление ТМ. Формы ТМ, сосуществующие в донных отложениях, исключительно многообразны: ТМ присутствуют в поровых растворах и в твердой фазе в виде различных соединений – в ионной форме, в форме растворимых комплексных соединений с неорганически-

ми и органическими лигандами, в сорбированной по ионному обменному механизму на глинистых минералах и гумусовых веществах форме. Микроэлементы могут быть связаны по механизму комплексообразования с функциональными группами фульвокислот и другими органическими компонентами донных отложений. Следует отметить, что ТМ являются неперменной составляющей минеральных фаз донных отложений: глинистых и первичных минералов, оксидов и гидроксидов железа и марганца, карбонатов.

В настоящей работе рассмотрена эффективность воздействия выбранных экстрагентов на образцы донных отложений при последовательном и прямом подходе к эксперименту. Последовательная экстракция является традиционной, но при ее проведении при переходе от одного экстрагента к следующему происходят необратимые потери твердой пробы, что вносит дополнительные погрешности. Так, по нашим данным, они составляют до 5 масс. %. Прямая экстракция с аналитической точки зрения вносит существенно меньшие погрешности в суммарный химико-спектральный результат, так как воздействие каждого экстрагента осуществляется на исходный образец одинаковой массы. Рассмотрим более подробно результаты, полученные при прямом подходе.

Методика была отработана на образцах донных отложений из русловой части водохранилища, отобранных с глубины 0–10 см. Осадки представлены глинистыми или алевритовыми илами с суммарным содержанием органического вещества около 2% (1,9–2,4%). Пелитовая фракция образцов составляет от 35 до 79%, а естественная влажность варьирует от 15 до 85%. Общий химический состав донных отложений соответствует среднему составу осадочных пород Русской платформы. Содержание ТМ для одного из образцов показано на рис. 4. Содержание органических веществ в исходных образцах и твердой фазе осадка после воздействия экстрагента определяли методом пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) [4].

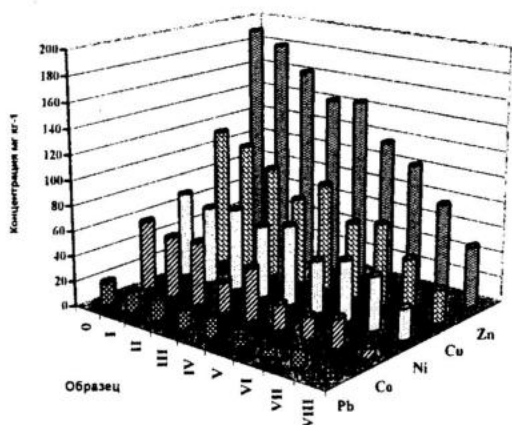


Рис. 4. Содержание ТМ (Pb, Co, Ni, Cu, Zn) в исходном образце (0) донных отложений и в осадках после прямого извлечения ТМ экстрагентами (см. рис. 3, I–VIII).

Традиционно контроль о степени извлечения проводится по жидкой фазе, т.е. определяют содержание ТМ в элюате. Мы осуществляли контроль степени извлечения элементов селективными экстрагентами из донных отложений как по жидкой, так и по твердой фазе. На рис. 4 показано изменение концентрации пяти элементов (Cu, Pb, Zn, Ni, Co) в твердой фазе по данным метода ДР-АЭС для одного из образцов с использованием прямого варианта химического фазового анализа. Содержание ТМ в исходном образце уменьшается от 5% (Zn) до 12% (Co, Ni, Pb) после воздействия 70% раствора этилового спирта, извлекающего воднорастворимые соединения ТМ. Ацетат натрия при нейтральном pH, извлекающий фракцию легкообменных ионов, уменьшает концентрацию металлов в исходном образце: от 5% (Ni) до 20% (Zn). Степень извлечения ТМ ацетатным буфером при pH=3,9 увеличивается: от 16% (Pb, Ni) до 57% (Co). В этом случае извлекаются в основном фракции, легко растворимые в слабых кислотах, в том числе карбонаты и водорастворимые сульфаты. При обработке образцов донных отложений щелочным раствором с концентрацией 0,1 моль/л из него выщелачиваются комплексообразующие вещества собственно гумусовой природы, а металлы, связанные ранее по механизму комплексообразования, в зависимости от природы могут поступать в щелочной раствор (амфотерные элементы) или оставаться в твердой фазе в форме гидроксидов. Степень извлечения в этом случае варьирует от 24% (Pb) до 59% (Cu, Zn, Co). Реактив Честера (комбинированный кислотно-восстановительный реагент) экстрагирует в основном неорганическую фракцию гидроксидов железа, марганца, алюминия и связанные с ними элементы. Степень извлечения ТМ в этом случае варьирует от 30% (Ni) до 69% (Co). Высокая степень извлечения ТМ проявляется при использовании солянокислых растворов (1 и 10%-ного). В первом случае из донных отложений извлекаются металлы, связанные с глинистыми минералами и органическими веществами по механизму ионного обмена, карбонатами и частично гидроксидами. 10%-ный раствор соляной кислоты экстрагирует металлы, связанные с кристаллическими оксидами и гидроксидами. Для фракции IV (см. рис. 3) обнаружена невысокая степень извлечения: от 5% (Pb) до 25% (Co). Степень извлечения органических веществ по данным метода ПГХ варьирует от 2 до 75% в зависимости от типа используемого экстрагента.

Результаты о степени извлечения ТМ, полученные при анализе твердой фазы донных отложений методом ДР-АЭС и жидкой фазы элюата, показали хорошее соответствие (см. табл. 3). Гомогенность твердой фазы после воздействия реагентов подтверждена метрологически. Величина относительного стандартного отклонения  $S_r$ , характеризующая сходимость результатов при отборе двадцати параллельных навесок для анализа, варьирует в интервале от 0,5 до 3% в зависимости от элемента. Одновременный анализ твердой и жидкой фазы позволяет легко подвести баланс по концентрации определяемого элемента на любой стадии.

Таблица 3

**Результаты определения методами ИСП-АФС и ДР-АЭС содержания ТМ в донных отложениях после обработки HCl (10%), мг/кг**

Элемент	Прямая процедура		Последовательная процедура	
	ИСП-АФС	ДР-АЭС	ИСП-АФС	ДР-АЭС
Co	7.2±0.15	6.9±0.1	15.3±0.4	14.6±0.7
Zn	23.0±0,3	22,5±0,3	28,0±0,8	27,0±1,2
Cu	12,2±0,6	11,8±0,4	14,1±0,4	13,8±0,5
Ni	20,5±0,3	20,0±0,2	42,1±0,5	41,7±0,5

При проведении химического фазового анализа важна высокая степень чистоты используемых растворов, и, в первую очередь, степень очистки бидистиллята и реактивов. В противном случае результаты о степени извлечения могут быть неправомерны. Если емкость экстрагента не соответствует расчетной, равновесие между твердой и жидкой фазой смещается, происходит не извлечение ТМ, а обогащение твердой фазы. Предлагаемый комплексный анализ позволяет легко контролировать данную ситуацию.

### **Заключение**

Таким образом, проведенный комплексный анализ позволил предложить надежный способ определения форм нахождения ТМ в донных отложениях. В работе показаны равноправные возможности контроля степени извлечения микрокомпонентов по жидкой и твердой фазе. Предложенная методика прямой экстракции образцов серий экстрагентов позволяет получить необходимую информацию о подвижных формах нахождения в геохимических объектах. По полученным нами результатам исследования (см. рис. 4) можно сделать выводы об основных подвижных формах в типичных донных отложениях Волжских водохранилищ. Среди подвижных форм доминируют формы, связанные с гидроксидами Fe, Mn (солянокислые вытяжки, реактив Честера), в которых наблюдается минимальный выход органических веществ и максимальный выход ТМ, до 86%. С органическим веществом связана меньшая часть ТМ (см. рис. 3, фракции IV, VII). Степень извлечения ТМ в щелочной фракции достигает 59% для Co, Cu, Zn; 38% для Ni и 24% для Pb; а во фракции IV (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) степень извлечения Co, Cu, Zn составляет 25–22%, Ni – 8%, Pb – 5%. Следовательно, в рассмотренном образце преобладают комплексные соединения с органическим веществом гумусовой природы.

### **Литература**

1. *Иваньковское водохранилище. Современное состояние и проблемы охраны.* – М.: Наука, 2000.
2. *Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов.* / Г.М. Варшал, И.Я. Кошечева, И.С. Сироткина и др. // Геохимия, 1979, № 4, с. 598–607.

3. *Метод* постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. / В.А.Кузнецов, Г.А.Шимко – Минск: Наука и техника, 1990.

4. *Комплекс* аналитических методов для определения содержания и форм существования тяжелых металлов в природных водных объектах. / Н.С.Сафронова, Е.В.Веницианов, Е.Ю.Ершова и др. // Водные ресурсы, 1997, т. 24, № 4, с. 477–485.

5. *Определение* сосуществующих форм загрязняющих компонентов в почвах методами химического фазового анализа. / Г.М.Варшал, Т.К.Велюханова, И.Я.Кошеева и др. // Почвоведение, 1991, № 9, с. 148–154.

6. *Резонансный генератор* тока для спектрального анализа. / В.Г.Хитров, Г.Е.Белоусов, Б.П.Семенов // Журн. прикладной спектроскопии, 1983, т. 38, № 3, с. 361–368.

7. *Стандартные образцы* состава природных сред / С.В.Лончих, Л.Л.Петров. – Новосибирск: Наука, 1988.

8. *Тяжелые металлы* в донных отложениях Куйбышевского водохранилища. / Е.Ю.Ершова, Е.В.Веницианов, А.Г.Кочарян, Е.К.Вульфсон. // Водные ресурсы, 1996, т. 23, № 1, с. 59–65.

9. *Эколого-геохимическая ситуация* в районе Ивановского водохранилища р. Волги. / Н.А.Титаева, Н.С.Сафронова, И.В.Ланцова, Е.К.Кукушкина // Геоэкология, 1998, № 4, с. 51–64.

10. *Chemical Fractionation* of transition elements in pacific pelagic sediments. / U.Forstner and P.Stofferens. // Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, № 7, p. 1141–1146.

11. *Determination* of toxic and heavy metals by atomic emission spectrometry with inductively coupled argon plasma. / L.Vuchkova, P.Kosturcova // Anal. Lab., 1993, v. 2, № 4, p. 270–274.

12. *Environmental analysis*. / R.E.Clement, G.A.Eicemen, C.J.Koester // Anal. Chem., 1995, v. 67, № 2, p. 221R–255R.

13. *Geochemical analysis* in atomic spectroscopy. / C.Gregoire // Spectroscopy, 1994, v. 9, № 6, p. 12–15.

14. *Inductively coupled plasma* mass spectrometric determination of heavy metals in soil and studge candidate reference materials. / J.Goossens, L.Moens, R.Dams // Anal. Chem. Acta, 1995, v. 304, № 3, p. 307–315.

15. *Sedimental Extraction* Procedure for the speciation on particulate trace. / A.Tassier, P.G.O.Campbell, M.Bisson // Anal. Chem., 1979, v. 51, № 7, p. 844.

*Ю. В. Виленкина, Н. П. Гангнус, Н. А. Маршак*

## **ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ В ЗОНАХ ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ КОМПЛЕКСОВ (НА ПРИМЕРЕ КРАСНОДАРСКОГО КРАЯ)**

*ЦНИГРИ, Москва*

На примере мониторинговых исследований, проведенных на полигоне «Хадыженск», предлагается разработанный в ЦНИГРИ методический изотопно-геохимический комплексный подход, позволяющий оценить степень техногенного воздействия на окружающую среду, а также контролировать динамику изменения экологической обстановки в районах разработки и освоения нефтяных месторождений.

### **Введение**

Большое разнообразие форм и последствий техногенного воздействия нефти и нефтепродуктов на наземные экосистемы в районах разработки и освоения нефтяных месторождений вызывает серьезную тревогу и требует привлечения новых методов и подходов при экологических исследованиях. При этом самый большой процент из всех видов техногенного воздействия на экосистему составляет химическое загрязнение [1, 3, 12]. Основными источниками загрязнения окружающей среды являются нефтепроводы, отстойники-испарители рассолов, извлекаемых при нефтедобыче, нефтехранилища, факелы сжигания газа. Помимо перечисленных, в качестве сильных загрязнителей могут выступать промылочные жидкости и буровые растворы. Нередко экологическая ситуация усугубляется в результате аварийных разливов нефти и попутно извлекаемых рассолов, прорывов дамб отстойников-испарителей и временных амбаров. В результате этого в водах и почвах зон нефтедобычи содержания токсичных химических элементов и соединений, таких как фенолы, нафтеновые кислоты, тяжелые металлы, йод, бром, стронций, бор и т.д., в десятки и сотни раз превышают предельно-допустимые концентрации. В южных районах Российской Федерации негативное воздействие токсичных веществ может максимально проявляться вследствие особенностей их миграции, рассеяния и аккумуляции высокопродуктивными почвами, с более интенсивным вовлечением токсикантов в биоценозные процессы и, как следствие, значительным воздействием на окружающую среду и человека.

В последние годы экологические исследования по изучению состояния окружающей среды ведутся, как правило, с применением традиционных геохимических методов, основанных на установлении химического состава компонентов экосистемы и корреляционных связях распределения химических элементов в цепи: источник загрязнения – транспортирующие и главные жизнеобеспечивающие среды (вода, воздух), а также депонирующие среды (почва, донные осадки, снеговой покров). Однако проведен-

ные исследования, в основном выполненные в области поисковой геохимии на территориях распространения нефтегазовых месторождений, однозначно показали, что природные геохимические аномалии по элементному составу сходны с техногенными. Поэтому расшифровка подобных полигенных и полихронных по природе геохимических аномалий, образовавшихся в результате совмещения в пространстве природных и техногенных накоплений, чрезвычайно сложная задача [11]. Из выше сказанного следует, что применение в экологических исследованиях только геохимических методов не всегда позволяет надежно решить такую задачу как идентификация природы геохимических аномалий, а также имеющую немаловажное значение проблему краткосрочного прогноза развития экологической ситуации.

В связи с этим авторы предлагают использовать в исследованиях методы изотопной геохимии, а сами работы проводить в режиме изотопно-геохимического мониторинга, схема проведения которого разработана в ЦНИГРИ и опробована в районах освоения рудных и нерудных месторождений полезных ископаемых [4–8]. Главными достоинствами изотопных методов исследования является то, что они позволяют проводить изучение вещества на атомарно-молекулярном уровне, а существенные различия в изотопном составе загрязняющих веществ и их естественных аналогов дают возможность использовать данные по изотопному составу в качестве индикаторов техногенного загрязнения, а также определять пути и динамику распространения загрязняющих веществ.

### ***Характеристика объекта исследований***

В качестве объекта исследования было выбрано нефтяное месторождение – Хадыженское, расположенное на левом берегу долины р. Шиш, ниже г. Хадыженск. Рельеф местности – среднегорный, а эксплуатационные (ныне законсервированные) скважины размещены на склонах левобережья. Полигон охарактеризован пятью профилями, на створе которых расположены 46 мониторинговых станций (рис. 1). Профиль I, являясь южным ограничением полигона, проложен параллельно шоссе на п. Горячие Ключи. В средней части профиля I находится промплощадка (т. 3) с кустом законсервированных, но слабо излияющихся скважин. Профили II и III проходят через ореол фенольного загрязнения (по данным «Кубаньгеолкома»). Профиль IV характеризует фронтальную часть зоны слабого фенольного загрязнения. Профиль V расположен за пределами площади нефтепромысла, вне зоны влияния фенольного загрязнения. В целом профили проложены так, чтобы охватить всю площадь нефтепромысла и выйти на природный геохимический «фон».

***Характер проб.*** В данной работе мы считали, что вполне достаточно изучения только одного компонента экосистемы – почвы. Обусловлено это тем, что воздействие таких источников загрязнения как нефть и всевозможные химические реагенты, используемые при транспортировке последней прежде всего проявляется в прямых и косвенных преобразованиях именно почвенного покрова. Образцы почв, в том числе «фоновых» и

с визуальным нефтяным загрязнением, отбирались на станциях мониторингового контроля летом 1996 и 1997 гг. Почвы полигона относительно однотипны, глинисто-супесные, с маломощным дерновым покрытием. Помимо почв дополнительно отбирались образцы сырой нефти.

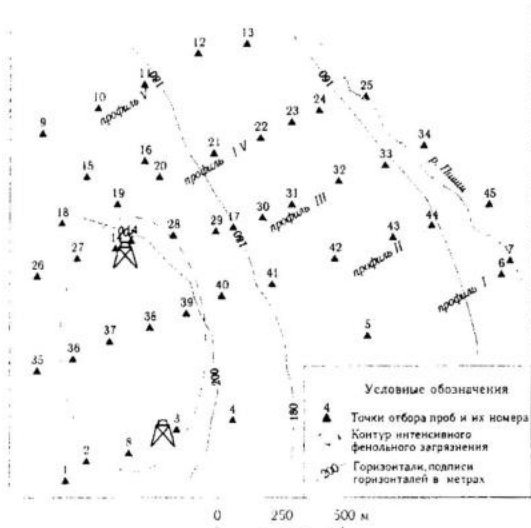


Рис. 1. Схема расположения станций мониторинга на площади Хадыженского полигона.

## Методика

Схема проведенных исследований включала следующие этапы: обследование территории опытного полигона с целью сбора, анализа и придания системного характера информации, характеризующей ее экологическое состояние на момент проведения исследований; выбор оптимальной сети станций ре-

жимных наблюдений, исследуемых компонентов экосистемы, «фоновых» (базисных) участков; отбор проб, пробоподготовка и их анализ рациональным комплексом методов; обработка результатов с установлением природного «фона» и выявлением геохимических аномалий; интерпретация полученных материалов с целью идентификации природы геохимических аномалий и основных источников поступления загрязняющего вещества; краткосрочный прогноз развития эколого-геохимической ситуации на исследуемом полигоне. Для проведения экологических исследований по данной схеме нами был использован рациональный комплекс аналитических методов. Основной комплексом являются «традиционные» геохимические и нетрадиционные изотопно-геохимические методы анализа, оптимально сочетающие в себе ряд необходимых качеств: информативность, высокую точность и воспроизводимость результатов анализа, а также высокую чувствительность. Данный комплекс предусматривает масс-спектрометрическое определение изотопного состава S, C, O; определение концентраций химических элементов, в том числе I, II и III групп токсичности. Помимо перечисленных, могут привлекаться и такие методы анализа как: ионная хроматография, рН-метрия, рентгенофазовый и минералогические анализы, позволяющие получать дополнительную информацию об объектах исследования и условиях миграции и накопления токсичных веществ.

Почвенные пробы отбирались по опорным профилям в соответствии с ГОСТ 17.4 4.02-84. При подготовке почв для изотопных и геохимичес-

ких исследований материал вначале высушивался, затем производился отсев механических примесей, далее пробы измельчались до размера зерен 1 мм, после чего зерна истирались до необходимой степени дисперсности (70 мкм). Истертый материал усредняли одним из известных способов (ГОСТ 17.1.5.01-80), после чего расквартовывали на необходимое число навесок для последующих химических и изотопных анализов. Определение химического состава проб почв проводилось спектральным анализом в лаборатории ИМГРЭ. Масс-спектрометрический анализ проводился по следующей схеме: сначала из анализируемой навески выделяли карбонаты [6], затем из выделенного соединения получали рабочий газ, который далее помещали в масс-спектрометр. В настоящее время базовым прибором для анализа изотопного состава легких элементов, в частности серы и углерода, является масс-спектрометр МИ-1201. Погрешность определений  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  на уровне  $\pm 0,2\%$ . Последовательность операций при подготовке масс-спектрометра к проведению анализа достаточно полно изложена в соответствующих инструкциях, прилагаемых к приборам. Для измерения изотопного состава углерода используют стандартные образцы КН-2 ( $\delta^{13}\text{C} = +2,0\%$ ), МСА-7 ( $\delta^{13}\text{C} = +2,3\%$ ) и МСА-8 ( $\delta^{13}\text{C} = -31,45\%$ ), PFL ( $\delta^{13}\text{C} = -31,6\%$ ). Полученные данные пересчитывают на международный стандарт PDB (кальцит из *Bellemnitella americana* формации Pi-Di, США), абсолютное значение  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  которого равно  $1123,72 \cdot 10^{-5}$ , что соответствует величине  $\delta^{13}\text{C} = 0,0\%$ .

### Полученные результаты

В процессе исследований для отобранных образцов были установлены следующие параметры: изотопный состав углерода карбонатов ( $\delta^{13}\text{C}$ ) и органического вещества ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ ), концентрации токсичных химических элементов, Кс, СПЗ, а также показатель кислотности (рН).

*Изотопно-геохимические параметры «фоновых» почв.* Для установления природного «фона» были отобраны образцы почвы на станциях, расположенных на профиле V, находящемся на достаточном удалении и гипсометрически выше основных источников загрязнения. Изотопно-геохимические параметры и средний химический состав «фоновых» почв представлены в табл. 1. Повышенные относительно ПДК концентрации тяжелых металлов в образцах (Cr – в 8 раз, Ni – от 6 до 10 раз, Co – в 4 раза, Cu – от 20 до 30 раз, Zn – в 4 раза) обусловлены геохимическими особенностями коренных пород территории. Изотопный состав углерода карбоната «фоновых» почв варьирует от  $-17,7$  до  $-24,9\%$ . Наблюдаемый широкий разброс величин  $\delta^{13}\text{C}$  вызван различным процентным соотношением двух основных типов карбоната, входящих в состав почв: карбоната осадочных пород ( $\delta^{13}\text{C} \approx \pm 0\%$ ) и карбоната, образовавшегося за счет окисления органического вещества ( $\delta^{13}\text{C} = -25\%$ ) [13]. Указанная закономерность не позволяет рассматривать в качестве «фоновой» среднюю величину  $\delta^{13}\text{C}$ . Более корректно использовать нижний предел вариаций

изотопного состава углерода карбоната почв в качестве «фонового» значения, относительно которого определяется степень загрязнения территории продуктами окисления углеводородного сырья. Их присутствие в почвах может быть установлено по величинам  $\delta^{13}\text{C}$ , опускающимся ниже значения  $-25\%$ . Изотопный состав органического вещества «фоновых» почв колеблется в пределах  $-24,9\div -26,8\%$  и в среднем составляет  $-26\%$ . Показатель кислотности «фоновых» почв в среднем равен 7,2.

Таблица 1

**Изотопно-геохимические параметры почв,  
отобранных в качестве природного «фона» для Хадыженского полигона**

№ проб	Содержание химических элементов, г/т													рН	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	
	Sr	Ba	Mn	Cr	V	Ni	Co	Cu	Zn	Pb	Bi	Mo	B		карб.	орг.
9	30	200	500	50	200	25	20	60	100	30	1	2	40	7,0	-20,5	-26,8
10	30	200	500	50	200	30	20	100	100	25	1	3	50	7,5	-23,6	-25,8
11	30	200	400	50	200	40	20	80	100	20	1	1	50	7,1	-17,7	-24,9
12	30	200	350	50	200	40	20	80	100	30	1	2	50	8,0	-19,8	-25,6
13	30	200	500	50	200	40	20	80	100	20	1	2	60	6,5	-24,9	-26,4
Среднее	30	200	450	50	200	35	20	80	100	25	1	2	50	7,2	-21,3	-25,9

*Изотопно-геохимические параметры нефтей и почв с визуальным нефтяным загрязнением.* По полученным данным изотопный состав углерода сырой нефти Хадыженского месторождения колеблется в интервале  $-25,5\div -30,4\%$ , что согласуется с данными предыдущих исследований, по которым для нефтеносных пород Западного Предкавказья, включая продуктивные горизонты Сармаг-Чокракских отложений и майкопской свиты Хадыженского промысла, величина  $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$  в среднем составляет  $-28,1\%$  – для верхних горизонтов и  $-27,4\%$  – для нижних [2]. Единичные определения изотопного состава углерода отдельных компонентов нефтей из почв с визуальным углеводородным загрязнением показали вариации  $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$  от  $-26,9$  до  $-28,3\%$ , что несколько уже вариаций этой величины для нефти. Нефти верхних горизонтов относятся к метано-нефтяному слабопарафиновому типу с высоким содержанием серы (тип – 3) [9]. Вариации изотопного состава серы нефтей Хадыженского полигона укладываются в диапазон  $-2,0\div -3,4\%$ . Проведенные исследования кислотности почв показали, что на территории полигона в основном распространены слабощелочные почвы, а в центральной части щелочные. На общем фоне участки расположения кустов скважин выделяются повышенной кислотностью, что может быть связано с присутствием здесь кислотных смол и ПАУ (рис. 2).

*Изотопно-геохимические параметры почв Хадыженского полигона.* Данные, полученные по двум сезонам мониторинговых работ, представлены в табл. 2. Сопоставление полученных данных с параметрами «фоновых» почв позволило выделить на территории полигона ряд участков, различающихся по интенсивности нефтяного загрязнения (рис. 3). Участки с

**Результаты аналитических исследований  
по Хадыженскому полигону**

Первый сезон мониторинга (1996 г.)																	
№ проб	Коэффициенты концентрации, Кс												СПЗ	рН	δ <sup>13</sup> C, ‰		
	Sr	Ba	Mn	Cr	V	Ni	Co	Cu	Zn	Pb	Bi	Mo			B	карб	орг.
<i>Правый берег р. Пиши</i>																	
7	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	9,3	-9,5	-26,8
45	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	6,6	-5,0	-24,2
34	2,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,3	7,0	-5,5	-21,8
25	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	6,9	-6,2	-23,1
<i>Профиль 1</i>																	
1	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-	-	-	3,1	8,0	-19,8	-26,9
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	2,0	8,4	-18,3	-26,8
8	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	8,4	-20,4	-27,0
3	11,7	-	-	-	1,8	-	-	-	-	-	-	-	1,5	15,0	6,6	-3,3	-31,8
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	1,5	8,2	-21,1	-28,3
5	-	-	-	-	-	-	-	-	2,4	-	-	-	-	2,4	7,2	-29,9	-26,5
6	1,7	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,2	8,0	-5,6	-26,7
<i>Профиль 2</i>																	
35	-	-	-	-	-	-	1,5	1,9	-	-	-	2,0	-	5,4	6,8	-5,6	-23,9
36	-	-	-	-	-	-	-	1,9	-	-	-	1,9	1,6	5,4	7,0	-3,9	-24,6
37	1,7	1,5	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	1,8	1,6	8,6	8,5	-29,9	-28,9
38	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	2,0	1,5	5,5	9,0	-29,0	-29,2
39	-	-	1,8	-	1,5	-	-	2,3	-	2,0	-	1,8	1,6	11,0	8,8	-31,4	-31,0
40	-	1,5	2,4	-	1,8	-	-	3,1	-	1,6	-	1,8	-	12,2	9,3	-30,8	-30,0
41	-	1,5	2,7	-	1,5	-	-	2,5	-	2,0	-	2,1	1,6	13,9	9,2	-28,4	-28,8
42	-	-	2,2	-	1,5	-	-	2,5	-	1,6	-	2,0	1,6	11,4	8,0	-28,0	-27,9
43	-	-	2,2	-	-	-	-	2,3	-	1,6	-	1,5	1,6	9,2	7,7	-26,3	-26,0
44	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	7,5	-25,5	-26,1
<i>Профиль 3</i>																	
26	-	-	-	-	-	-	1,5	2,3	-	1,6	-	1,8	-	7,2	7,9	-25,0	-24,1
27	-	1,5	-	-	-	-	2,0	2,3	-	-	-	1,9	-	7,7	8,1	-26,2	-25,0
14/2	-	3,8	1,8	-	2,0	-	2,0	2,5	1,5	-	-	2,0	-	15,6	5,6	-31,6	-29,5
14/1	-	2,5	-	-	1,8	1,7	1,5	2,5	-	1,6	-	2,0	-	13,6	6,6	-31,4	-30,1
28	-	-	-	-	-	-	2,0	2,3	-	1,6	-	1,8	-	7,7	8,4	-29,8	-28,9
29	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0	-	-	-	1,5	-	5,5	8,1	-28,5	-27,1
17	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-	1,5	8,9	-29,5	-27,0
30	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-	1,5	8,6	-29,1	-28,6
31	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-	1,5	8,1	-24,9	-26,6
32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,0	-17,5	-26,9
33	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	7,3	-6,0	-22,4
<i>Профиль 4</i>																	
15	-	-	1,6	-	-	-	1,5	1,9	-	-	-	1,8	-	6,8	9,3	-28,9	-26,3
16	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	3,0	8,2	-30,9	-27,4
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-	1,5	-	3,1	7,7	-28,4	-29,3
19	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	8,1	-27,8	-26,8
20	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	8,9	-27,4	-26,0
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,5	-25,0	-27,8
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	1,5	8,3	-24,3	-30,1
23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	1,5	7,9	-24,1	-29,4
24	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	7,5	-19,6	-24,0

Первый сезон мониторинга (1997 г.)																	
№ проб	Коэффициенты концентрации, Кс												СПЗ	рН	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰		
	Sr	Ba	Mn	Cr	V	Ni	Co	Cu	Zn	Pb	Bi	Mo			B	карб	орг.
<i>Правый берег р. Пиши</i>																	
7	2,0	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-	-	-	3,6	9,1	-10,0	-26,5	
45	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	7,0	-5,2	-23,9	
34	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	7,4	-5,1	-22,2	
25	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	7,4	-5,9	-23,6	
<i>Профиль 1</i>																	
1	-	1,5	-	-	-	-	-	-	1,6	-	-	-	3,1	8,1	-20,0	-27,1	
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	1,5	8,0	-18,8	-27,2	
8	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-	1,5	-	3,0	8,2	-21,0	-26,8	
3	10,7	-	-	1,7	-	1,5	-	-	-	-	1,5	-	15,4	6,9	-4,1	-31,6	
4	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-	1,5	-	3,0	8,4	-23,0	-28,6	
5	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-	-	-	1,6	6,9	-29,8	-26,7	
6	1,7	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	7,5	-6,4	-26,6	
<i>Профиль 2</i>																	
35	-	-	-	-	-	-	2,0	-	1,6	-	2,0	-	5,6	7,0	-5,1	-24,5	
36	-	-	-	-	-	-	1,9	-	-	-	1,7	1,6	5,2	7,1	-3,3	-24,7	
37	-	1,5	-	-	-	-	2,1	-	-	-	1,7	-	5,3	9,3	-29,9	-29,8	
38	1,7	-	-	-	-	-	2,5	-	-	-	2,0	-	6,2	9,1	-30,3	-29,3	
39	-	1,8	-	-	-	1,5	2,2	-	2,4	-	1,7	1,6	11,2	8,5	-31,0	-21,4	
40	-	1,5	2,7	-	-	-	3,7	-	1,6	-	1,7	1,6	12,8	8,0	-31,1	-30,2	
41	1,7	1,5	2,4	-	1,5	-	1,7	3,1	2,0	-	2,2	1,8	17,9	8,2	-28,7	-29,6	
42	-	-	2,2	-	-	-	3,7	-	2,0	-	2,0	1,8	11,7	7,0	-29,0	-28,8	
43	-	-	2,2	-	-	-	3,7	-	-	-	-	1,6	7,5	8,1	-27,2	-25,8	
44	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	2,0	7,4	-25,6	-26,0	
<i>Профиль 3</i>																	
26	-	-	-	-	-	1,5	2,5	-	1,6	-	2,0	-	7,6	8,2	-24,8	-24,0	
27	-	1,5	-	-	-	2,2	2,2	-	1,6	-	2,0	-	9,5	8,2	-26,3	-25,3	
14/2	-	4,5	1,7	-	2,1	-	2,0	2,5	1,5	1,6	-	2,0	-	17,9	5,5	-31,4	-29,8
14/1	-	3,0	1,6	-	1,7	1,7	2,2	2,5	-	-	-	2,2	-	14,9	6,5	-31,8	-30,2
28	-	-	-	-	-	-	2,0	2,5	-	-	-	1,6	-	6,1	9,1	-31,2	-29,0
29	-	1,5	-	-	-	-	2,0	1,9	-	-	-	1,6	-	7,0	9,3	-28,4	-28,4
17	-	-	-	-	-	-	1,7	2,5	1,5	-	-	-	-	5,7	8,7	-29,8	-28,2
30	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	8,8	-30,3	-28,5	
31	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	2,0	8,2	-25,4	-28,7	
32	1,7	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	3,7	8,3	-17,9	-27,2	
33	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	2,0	7,6	-6,2	-22,0	
<i>Профиль 4</i>																	
15	-	1,5	1,6	-	-	-	1,5	1,9	-	-	-	2,0	-	8,5	9,2	-28,8	-26,5
16	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	3,5	7,7	-31,1	-27,0
18	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-	1,5	-	3,1	9,3	-28,8	-29,5	
19	-	1,5	1,6	-	-	-	-	-	1,6	-	1,5	-	6,2	9,3	-28,0	-27,0	
20	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	3,2	9,1	-28,5	-25,9	
21	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	3,2	8,6	-26,1	-28,6	
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	2,0	8,0	-25,2	-30,8	
23	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	8,1	-24,0	-29,7	
24	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	7,9	-20,3	-24,2	

интенсивным загрязнением нефтяными углеводородами характеризуются значениями изотопного состава углерода как карбонатов ( $\delta^{13}\text{C}$ ), так и органических соединений ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ ) почв  $\leq -30\text{‰}$ . На участках со слабым углеводородным загрязнением величина  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов почв варьирует в интервале от  $-30$  до  $-25\text{‰}$ , а величина  $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$  изменяется от  $-30$  до  $-28\text{‰}$ . Величины  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов почв на относительно чистых участках территории превышают значение  $-25\text{‰}$ , не отличаясь от «фона», изотопный состав углерода органики характеризуется величинами  $> -28\text{‰}$ .

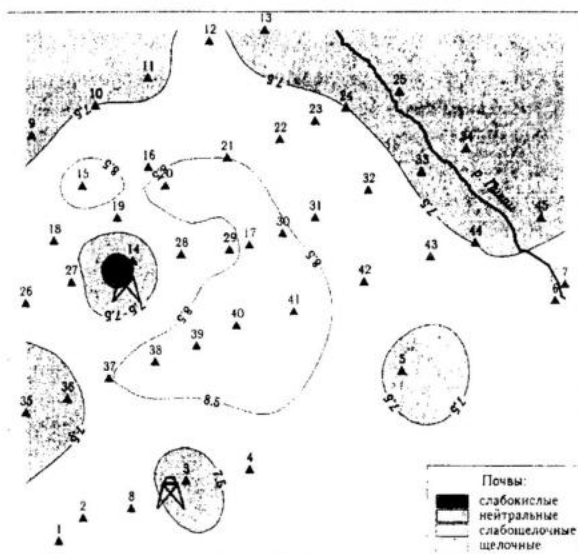


Рис. 2. Распределение pH на площади Хадыженского полигона.

**Обсуждение результатов.** Из анализа рис. 3 (А и Б) видно, что загрязненные участки, выделяемые по величинам  $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$  и  $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ , различаются по расположению и конфигурации. Это свидетельствует о том, что наблюдаемая в настоящий момент картина распределения техногенного загрязнения по площади полигона является результатом длительного процесса миграции нефтепродуктов. Ореолы, фиксируемые по  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов, связаны с относительно ранним загрязнением территории, в то время как аномалии, оконтуренные по величинам  $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ , обусловлены присутствием в почвах «свежих» неокисленных углеводородов. Связано это с тем, что с течением времени под воздействием фотохимических процессов (на поверхности почвы) и биологического окисления (внутри почвенного профиля) происходит разложение углеводородов. Катализатором в последнем случае являются ферменты, вырабатываемые микроорганизмами, растениями и животными. Конечными продуктами метаболизма нефти

в почвах являются: 1) углекислота, которая может связываться в карбонатах, и вода; 2) кислородные соединения (спирты, кислоты, альдегиды, кетоны), которые частично входят в почвенный гумус, частично растворяются в воде и удаляются из почвенного профиля; 3) твердые нерастворимые продукты метаболизма; 4) твердые корочки высокомолекулярных компонентов нефти на поверхности почвы [10].

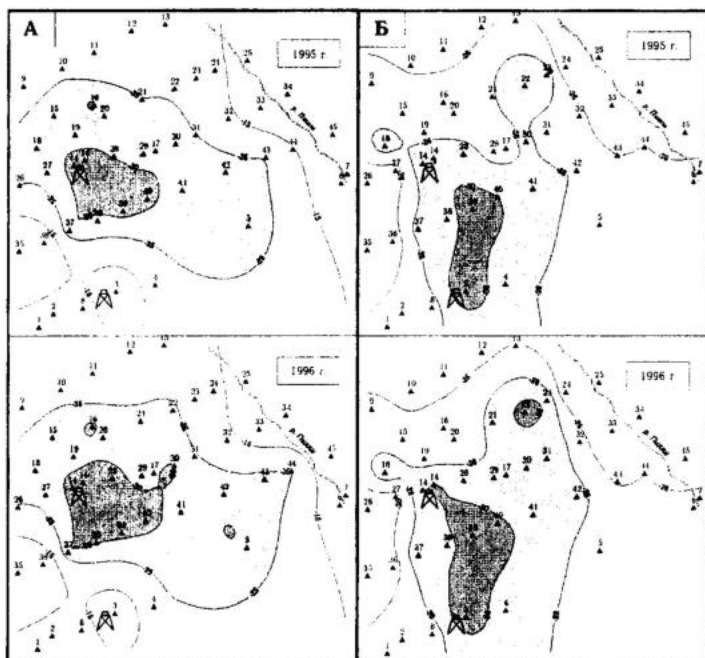


Рис. 3. Распределение изотопного состава углерода на площади Хадыженского полигона.

А – карбонатов; Б – органического вещества.

Результаты изучения химического состава почв показали (см. табл. 2, рис. 4), что в пределах полигона выделяются три геохимические аномалии, локализованные в районах станций 14 (профиль IV) (СПЗ=14,6), 3 (профиль I) (СПЗ=15,0) и 40–41 (профиль II) (СПЗ=13). Указанные зоны окружены более широким ореолом повышенных концентраций металлов (СПЗ=5–12).

Первая из отмеченных аномалий расположена в зоне сильного нефтяного загрязнения и образована за счет накопления таких элементов, как Ва, V, Со, Си. Следует также отметить, что почвы на данной территории отличаются от «фоновых» по величине рН (6,1). Значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$  составляют  $-31,5$  и  $-30\%$ , соответственно. Изменений основных параметров (СПЗ и изотопного состава) за период мониторинга на данном участке не наблюдается. Полученные данные позволяют предположить, что зафик-

сированная аномалия является результатом наложения друг на друга двух техногенных аномалий. Первая образовалась в период разведки месторождения за счет использования барита при бурении скважин, о чем свидетельствуют данные химического анализа почв ( $K_{Ba}$  от 2,5 до 3,8). Вторая (наложенная сверху) образована в результате интенсивного углеводородного загрязнения, а именно прямого разлива сырой нефти при эксплуатации скважин. Близость изотопного состава карбонатного и органического углерода почв свидетельствует об относительно большом периоде времени существования данной комплексной техногенной аномалии.

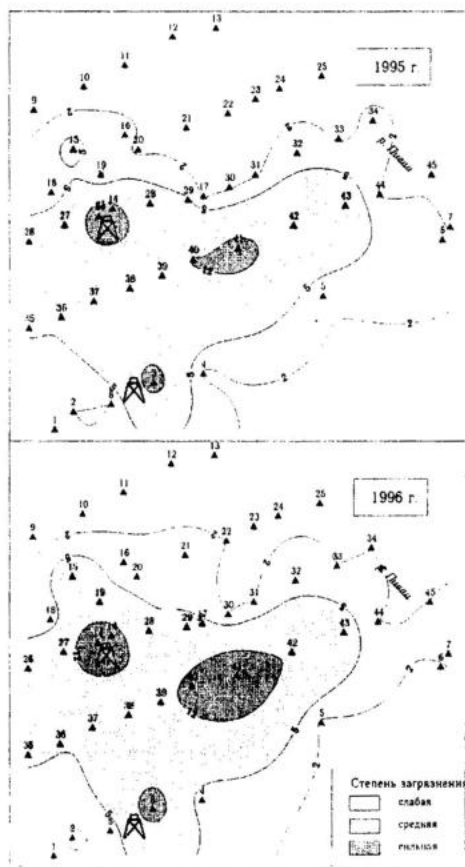


Рис. 4. Интенсивность загрязнения химическими элементами на площади Хадзыженского полигона за период мониторинга.

Геохимическая аномалия в районе ст. 3 (куст затемпонируемых скважин) по изотопному составу органического углерода ( $\delta^{13}C_{org} = -31,6\text{‰}$ ) может быть идентифицирована как техногенная, где в качестве основного источника загрязнения выступает сырая нефть. Вместе с тем изотопный состав углерода почвенных карбонатов ( $\delta^{13}C = -4,1\text{‰}$ ), близкий по изотопному составу углероду из карбонатов осадочных карбонатных пород, а также высокие содержания Sr ( $K_s = 11,7$ ), источником которого являются все те же коренные карбонатные породы, свидетельствуют о близком поверхностном расположении последних. Таким образом, выявленная неоднозначность изотопного состава углерода почв указывает на комплексный характер данной аномалии, а именно пример наложения современной углеводородной аномалии на природную (выход карбонатных пород).

Почвы в пределах аномалии, расположенной в районе станций 40–41, характеризуются накоплением таких элементов как Mn, Cu, Mo, Pb и отличаются повышенной щелочностью ( $pH > 8,5$ ).

Кроме того, изотопные параметры карбонатного и органического углерода почв на данном участке достаточно близки и изменяются от  $-28,7$  до  $-31,1\text{‰}$ . Данный факт свидетельствует о длительном загрязнении почв угле-

водородами. Исходя из сказанного, данная аномалия по своей природе является техногенной.

При выявлении источников поступления токсичных элементов в почвы дополнительно был проведен корреляционный анализ (рис. 5), который показал, что большая часть установленных элементов связана между собой положительно, что объясняется комплексным характером аномалий. При этом следует подчеркнуть, что наибольшее число положительных корреляционных связей с химическими элементами наблюдается у ванадия, который положительно связан с изотопным составом органического углерода почв. Так как ванадий является элементом-индикатором нефтяного загрязнения, выявленные закономерности свидетельствуют о том, что именно нефть и ее производные следует рассматривать в качестве основного источника поступления токсичных элементов в почву. Корреляция содержаний марганца и свинца с изотопным составом карбонатного углерода почв может свидетельствовать о связи аномальных концентраций этих элементов с переотложением продуктов окисления углеводов, а также об образовании в данных кислотно-щелочных условиях малорастворимых карбонатов.

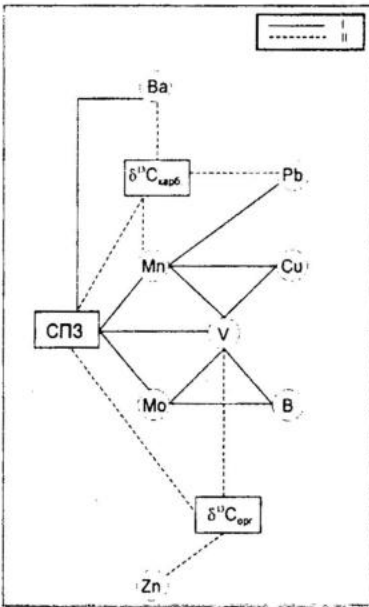


Рис. 5. Структура корреляционных связей в почвах Хадыженского полигона.

I — связь положительная; II — связь отрицательная.

Изотопные параметры оказались более чувствительными, чем элементный состав (см. рис. 3 А,Б). Масштабы продвижения загрязнения, зафиксирован-

Проведение экологических исследований в режиме изотопно-геохимического мониторинга позволяет не только провести оценку состояния окружающей среды на определенный момент времени, но и установить изменения последней во времени и как результат спрогнозировать развитие экологической ситуации в пределах полигона на ближайшие 5–10 лет. Так, например, результаты двух сезонов мониторинговых работ, проведенных на опытном полигоне, позволили выявить динамику изменения выбранных показателей: СПЗ, изотопного состава карбонатного и органического углерода почв. Сопоставление полученных данных (см. рис. 3, 4) показало, что распространение техногенного загрязнения, зафиксированного по СПЗ и изотопному составу, происходит, главным образом, в восточном направлении, что, вероятно, определяется особенностями рельефа территории. Скорость продвижения загрязнения, которая оценивалась по изменениям концентраций химических элементов и сдвигу границ геохимических аномалий за год, достаточно мала. Изотопные параметры оказались более чувствительными, чем элементный состав (см. рис. 3 А,Б). Масштабы продвижения загрязнения, зафиксирован-

ные по изменению изотопного состава углерода почв за год, более масштабны. Так, например, передвижение изолиний  $\delta^{13}\text{C}$  как карбонатного, так и органического углерода от станций 30–31, 42–43 до станций 32–44, составило 100 и 150 м, соответственно. В среднем же по территории сдвиг ореола углеводородного техногенного загрязнения составил ~100 м.

### Выводы

Использование в данной работе изотопно-геохимического аналитического комплекса, включающего химические и изотопные методы исследований, базирующегося главным образом на изучении геохимии стабильных изотопов легких элементов, позволило получить надежную информацию, позволяющую выделить природный «фон», источники загрязнения, зоны техногенного воздействия последних, а также интенсивность антропогенной нагрузки на исследуемый компонент экосистемы (почву). При этом в качестве основных критериев идентификации природы геохимических аномалий и краткосрочного прогноза развития геоэкологической ситуации в сфере действия нефтедобывающих комплексов рекомендуется использовать параметры, характеризующие химический и изотопный состав исследуемых сред.

### Литература

1. *Васильев С.В.* Воздействие нефтегазодобывающей промышленности на лесные и болотные экосистемы. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение РАН, 1998, 136 с.
2. *Галимов Э.М.* Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. – М.: Недра, 1973, 384 с.
3. *Добрянский А.Ф.* Химия нефти. – Л.: Гостоптехиздат, 1961, 221 с.
4. *Заири Н.М., Ляшенко Л.Л., Труфанов А.А.* Информативность геохимических и изотопно-геохимических методов при геоэкологических исследованиях. // Разведка и охрана недр, 1995, № 11, с. 36–39.
5. *Заири Н.М., Новиков В.Н., Пятницкий В.И.* Геоэкологический мониторинг при недропользовании – вклад ЦНИГРИ. // Руды и металлы, 1995, № 2, с. 104–111.
6. *Изотопно-геохимическая методика* ранжирования техногенных и природных геохимических аномалий: методические рекомендации. / Н.М.Заири, Л.Л.Ляшенко, М.Е.Васильева, Ю.В.Виленикина, М.М.Зубков. М-во природных ресурсов РФ, Краснодар. Кубаньгеолком. ЦНИГРИ. – Краснодар: «Периодика Кубани», 2000, 68 с.
7. *Опыт использования методов изотопной геохимии при геоэкологических исследованиях.* / Н.М.Заири, Н.П.Гангнус, С.Г.Кряжев, Ю.В.Виленикина – Москва, XV симпозиум по геохимии изотопов, 1998, с. 97.
8. *Основные принципы* ранжирования внутренних и внешних зон техногенного загрязнения по результатам изотопно-геохимического мониторинга. / Н.П.Гангнус, Н.М.Заири, В.А.Виленикин, Ю.В.Виленикина // Руды и металлы, 1997, № 4, с. 67.

9. Панкина Р.Г. Геохимия изотопов серы нефтей и органического вещества. – М.: Недра, 1978, 247 с.
10. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. – М.: Изд-во МГУ, 1993, 208 с..
11. Прозоров Л.Л. Геоэкология: методологические основы. – М.: ВНИИЗАРУБЕЖГЕОЛОГИЯ, 1997, 110 с.
12. Тимохин В.Г., Федоров А.В. Основные результаты изучения загрязнения природной среды нефтепродуктами в пределах Ставропольского края. // Геоэкологическое картографирование. Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции. – М.: ВСЕГИНГЕО, 1998, с. 33.
13. Фор Г. Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989, 590 с.

*Е. Ю. Савушкина*

## **ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЮГО-ВОСТОКА МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ**

*ЦНИГРИ, Москва*

Материал статьи получен при изотопно-геохимических исследованиях компонентов экосистемы промышленной территории с развитыми горнодобывающим и перерабатывающим комплексами (Воскресенский и Егорьевский районы Московской области). Изучение изотопно-геохимических характеристик природной системы «почвы – поверхностные воды (донные осадки) – воды четвертичных отложений – воды каменноугольных отложений – вмещающие породы» позволило в качестве основного критерия идентификации природы геохимических аномалий и установления источников загрязняющих веществ рекомендовать изотопный состав углерода карбонатов и серы сульфатов. Сопоставление величин  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  отходов производств и вмещающих пород позволило оконтурить зоны поступления в питьевые горизонты техногенных продуктов и проследить распространение загрязнения с поверхности на глубину. Использование прецизионных методов геохимии стабильных изотопов S и C существенно повышает достоверность определения генетической природы выявленных на данной территории гидрогеохимических аномалий и выявления источников загрязнения подземных вод. Работа основана на результатах комплексных изотопно-геохимических исследований 150 станций режимных наблюдений и более чем 500 определений изотопного состава серы и углерода, проведенных сотрудниками ЦНИГРИ за период с 1998 по 2001 гг.

### ***Введение***

Геоэкологические исследования в режиме изотопно-геохимического мониторинга проводятся сотрудниками ЦНИГРИ на территории Воскресенского и Егорьевского районов Московской области с 1998 года. Главной целью данных исследований является оценка экологического состояния геологической среды в районе интенсивного промышленного освоения. Основным объектом исследования служили подземные воды различных глубин залегания, а главной целью – выявление источников поступления загрязняющих веществ в горизонты питьевых вод и прослеживание путей распространения загрязнения в природной среде.

### ***Краткая характеристика территории***

Общая площадь опытного полигона составляет около 2,5 тыс. км<sup>2</sup>. На изучаемой территории широко развит и используется населением в хозяйственно-питьевых целях довольно мощный водоносный комплекс грунтовых вод четвертичных, неогеновых и ниже-среднемеловых терригенных отложений. Источником централизованного питьевого водоснабжения являются скважины водозаборов, вскрывающие подольско-мячковский водоносный горизонт, заключенный в отложениях среднего карбона. Тол-

щу вмещающих пород слагают трещиноватые известняки и доломиты с прослоями мергелей. Присутствуют также гипсы, содержание которых увеличивается на северо-востоке (территория Егорьевского района). Особо следует отметить, что из-за отсутствия перекрывающего водоупора – глинистых отложений юрского возраста, несогласно перекрывающих карбонатную толщу пород каменноугольной системы, защищенность вод питьевого водоносного горизонта от поверхностного загрязнения уменьшается в долине р. Москва (территория Воскресенского района) [1].

На территории Воскресенского и Егорьевского районов расположены предприятия химической, текстильной и легкой промышленности, агропромышленного, горнодобывающего и перерабатывающего комплексов, а также фабрики строительных материалов и транспортные предприятия. При этом, именно в зоне незащищенных от поверхностного загрязнения горизонтов подземных вод расположена основная часть промышленных предприятий Воскресенского района (район г. Воскресенска), в том числе два наиболее крупных – химический завод «Минудобрения» и фабрика по обогащению фосфоритов Егорьевского месторождения.

### *Исследованные компоненты экосистемы*

При проведении изотопно-геохимических исследований были опробованы компоненты экосистемы, позволяющие проследить пути и источники распространения загрязнения природных вод: почвы, отходы промышленных предприятий, воды поверхностных водоемов и водотоков, донные осадки, воды четвертичных отложений и воды из водозаборных скважин, характеризующие водоносный горизонт каменноугольных отложений. Опробование проводилось в летний период дважды за 1999–2001 гг. на 150 станциях режимных наблюдений на территории опытного полигона. Для определения изотопно-геохимических характеристик коренных пород, слагающих полигон, отбирались пробы юрских глин и пород каменноугольной системы (Лопатинский и Афанасьевский карьеры). Изучение изотопного состава исследуемых компонентов экосистемы позволило установить источники поступления загрязнения и проследить пути его распространения.

*Методы подготовки, анализа проб и обработки данных.* В результате проведенных исследований был получен блок данных, включающий более 500 определений изотопного состава серы и углерода. Изучение изотопного состава серы сульфатов и углерода карбонатов твердофазных образцов проводили по разработанному в ЦНИГРИ методическим рекомендациям [3, 4], обработку проб воды проводили в соответствии с международными стандартами [6]. Исследования включали химическое определение содержания сульфат- и карбонат-иона и масс-спектрометрическое определение изотопного состава S и C. Статистические расчеты неоднородности геохимических и изотопно-геохимических показателей, наблюдаемой в компонентах экосистемы, проводились с помощью программы Microsoft Excel.

*Полученные результаты и их интерпретация.* Обобщение и анализ данных, полученных за трехлетний период работ, показали, что высокая концентрация промышленных предприятий на сравнительно небольшой территории затрудняет прослеживание потоков рассеяния загрязняющих веществ и определение их источника только по геохимическому спектру и концентрациям токсичных элементов, так как образуются наложенные аномалии. Необходимая информация для оценки вклада каждого предприятия в загрязнение окружающей среды может быть получена при использовании изотопных данных в качестве основных критериев идентификации источников загрязнения.

Природные условия и геологическое строение территории Московской области обуславливают контрастность величин  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  в различных источниках, поставляющих серу и углерод в компоненты экосистемы [2, 7]. Так, например, поступление серы в водные объекты обеспечивают (табл. 1):

- толща пород каменноугольного возраста (природные сульфаты);
- толща черных глин юрского возраста (природные сульфиды);
- производство серной кислоты на химзаводе г. Воскресенска (техногенные соединения серы).

Таблица 1

**Распределение величины  $\sigma^{34}\text{S}$  в водах и породах Воскресенского и Егорьевского районов**

Привязка	Число проб	Величина $\sigma^{34}\text{S}$ , ‰	Содержание $\text{SO}_4^{2-}$ *
<i>Вмещающие породы (Афанасьевский карьер)</i>			
Черные глины, J <sub>3</sub>	4	-40,7	–
Известняк, С <sub>2</sub>	4	+2,1	–
Мергель, С <sub>2</sub>	4	+11,5	–
Доломит, С <sub>2</sub>	4	+12,2	–
Эвапориты, С <sub>2</sub> [5]	–	+10,0± +32,0	–
<i>Вода каменноугольных отложений</i>			
Крайний ЮЗ	2	-4,2	112
Крайний СВ	5	+10,1 ч +18,1	16 ч 23
в/з ПО «Фосфаты»	8	-23,2± -16	396
в/з под отвалами «Минудобрения»	3	+3,5 ч +7,4	134 ч 468
<i>Вода поверхностная</i>			
р. Натынка на выходе с территории ПО «Фосфаты»	3	-27	601
р. Москва	10	0	54
<i>Почвы и вода в отвалах х/з «Минудобрения»</i>			
Вода	4	+3,6	600
Почва	12	+4,4	600
<i>Почвы территории ПО «Фосфаты»</i>			
На р. Натынка	3	-26,0	550

\* В почве в г/т, в воде в мг/л.

Отмечено (см. табл. 1), что наиболее контрастными значениями  $\delta^{34}\text{S}$  обладают следующие группы природных и техногенных объектов:

– сульфат подземных вод северо-восточной части полигона исследования (от +15 до +20‰) (Егорьевский район) и сульфат эвапоритов (до +38‰);

– сульфат почв, поверхностной и подземной воды в районе разработок и обогащения фосфоритового сырья (от -15 до -29‰) (р. Натунка, Воскресенский район), сульфиды черных глин юрского возраста (до -40‰);

– сульфат карбонатных пород каменноугольного возраста (от +4,5 до +12‰);

– сульфат почв, подземных и поверхностных вод в зоне действия химзавода «Минудобрения» (г. Воскресенск) (от +3,5 до +7,5‰).

Эти характерные интервалы  $\delta^{34}\text{S}$  можно в дальнейшем использовать в качестве идентификационных при установлении генетической природы источников формирования геохимических аномалий, в том числе со схожим спектром химических элементов, а также для оценки степени техногенного воздействия того или иного промышленного предприятия.

Так, на изученной территории были выделены три крупных участка, представляющие собой геохимические аномалии с близким аномальным составом, но различными серноизотопными характеристиками:

– на северо-востоке Егорьевского района ( $\delta^{34}\text{S}$ );

– в районе фосфорудников восточнее г. Воскресенска ( $\delta^{34}\text{S}$ );

– в зоне действия химзавода в районе г. Воскресенска ( $\delta^{34}\text{S}$ ).

Анализ изотопных данных показал, что изменение величины  $\delta^{34}\text{S}$  в горизонте вод каменноугольных отложений в сторону утяжеления происходит в направлении с юго-запада на северо-восток (см. табл. 1). В этом же направлении отмечено увеличение доли гипсов (эвапоритов) в толще вмещающих пород, являющихся источником более «тяжелой» серы. Наиболее вероятно, что именно это обстоятельство сказывается на изотопном составе водных сульфатов. Изменение концентрации некоторых микроэлементов на данном участке главным образом обусловлено изменением гидрогеологических условий залегания водоносных горизонтов, вследствие чего происходит увеличение времени контакта вод с горными породами, а также переход системы раствор-порода к новому равновесному состоянию при изменении пластового давления погружающихся в этом направлении водоносных слоев. Кроме того, из работ, освещающих гидрогеологическую ситуацию региона [1], следует, что на северо-востоке от г. Егорьевска тектонически ослабленные зоны обеспечивают частичную разгрузку нижележащего, более минерализованного каширского водоносного горизонта в воды изучаемого подольско-мячковского. Данный факт косвенно подтверждается утяжеленным изотопным составом серы. Исходя из вышесказанного следует, что основным и естественным фактором, влияющим на состав подземных вод, являются вмещающие породы. Следовательно, геохимическая аномалия на северо-востоке исследуемой территории может быть идентифицирована как природная.

Анализ данных, представленных на рис. 1, показывает, что геохимические аномалии, наблюдаемые в подземных водах на территории Воскресенского и Егорьевского районов, совпадают с областями контрастных значений  $\delta^{34}\text{S}$ . При этом согласно данным, формирующим линию I (см. рис. 1), можно утверждать, что для подземных вод северо-восточной части полигона характерна прямая зависимость величины  $\delta^{34}\text{S}$  от содержания  $\text{SO}_4^{2-}$ , что обычно наблюдается в тех случаях, когда в формировании изотопного состава серы сульфатов участвуют только природные факторы, например, сульфаты эвапоритов.

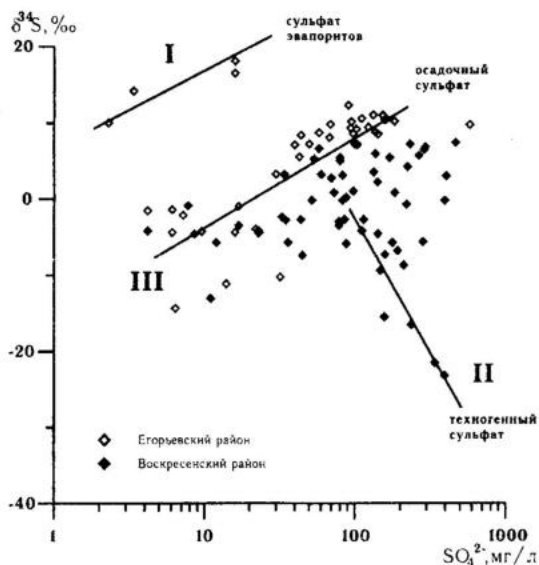


Рис. 1. Зависимость распределения величины  $\delta^{34}\text{S}$  от концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  в подземных водах Воскресенского и Егорьевского районов.

Аналогичные результаты получены при изучении подземных вод на территориях, удаленных от промышленного центра г. Воскресенска (линия III). Причем положительная корреляция между  $\delta^{34}\text{S}$  и содержанием  $\text{SO}_4^{2-}$  наблюдается в интервале значений, установленном для природного «фона» данного района.

Иная картина установлена на территориях, привязанных к промышленному узлу г. Воскресенска, т.е. в зонах техногенного прессинга (линия II). В подземных водах на этих участках происходит увеличение концентрации легкого изотопа  $\text{S}^{32}$  при увеличении содержания  $\text{SO}_4^{2-}$ , причем минимальные значения  $\delta^{34}\text{S}$  сульфатов отмечены в воде из скважин, расположенных вблизи обогатительной фабрики.

Из сказанного следует, что по резко отличным от природных закономерностей изменениям  $\delta^{34}\text{S}$  в водах подольско-мячковского горизонта можно устанавливать области техногенного влияния на состав подземных вод.

Результаты изучения изотопного состава углерода карбонатов исследованных объектов приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Распределение величины  $\delta^{13}\text{C}$  в водах, породах, сырье и отходах производств Воскресенского и Егорьевского районов**

Привязка	Число проб	Величина $\delta^{13}\text{C}$ , ‰	Содержание $\text{HCO}_3^-$ (мг/л) и $\text{CO}_3^{2-}$ (г/т)
<i>Вмещающие породы</i>			
Каменноугольные отложения	4	+2,3÷+5,3	23,1 ч 37,4
<i>Воды четвертичных и каменноугольных отложений</i>			
Фоновые территории	20	-15,3÷-16,7	222 ч 240
в/з ПО «Фосфаты»	5	-15,5÷-23,2	80 ч 171
Вода наблюдательных скважин на отвалах и в колодцах г. Воскресенска	3	-9,5	118 ч 196
<i>Почвы</i>			
Почвы фоновых территорий	30	-22,0÷-25,0	0,2 ч 2,5
Почвы у отвалов «Минудобрения»	3	-15,9÷-2,0	1,2
Почвы у цехов «Минудобрения»	5	-21,7÷-1,2	0,1 ч 1,7
Привозное сырье «Минудобрения»	2	-22,0÷-26,0	0,2
Отходы производства «Минудобрения»	3	-1,2÷-6,8	0,5 ч 1,4
Почвы берега р. Натынка	5	-20,6 ч -25,3	0,2
<i>Вода поверхностная</i>			
р. Москва	10	-16,1÷-19,5	96 ч 107
Воды р. Натынка на выходе с территории ПО «Фосфаты»	3	-20,9	57 ч 71

Известно, что окисление углерода органической составляющей почв приводит к образованию карбонатов, наследующих характерную отрицательную величину  $\delta^{13}\text{C}$  (в среднем  $-25\text{‰}$ ) [7]. При смешении углерода морских карбонатов вмещающих пород ( $\delta^{13}\text{C} = +3\text{‰}$ ) и окисленного органического происходит усреднение величины  $\delta^{13}\text{C}$  с формированием прямой зависимости между  $\delta^{13}\text{C}$  и концентрацией карбонатов (рис. 2). Как видно, на всей изучаемой территории увеличение  $\delta^{13}\text{C}$  в почвах связано с привнесением карбонатного углерода из подстилающих осадочных пород. В водах четвертичных и каменноугольных отложений эта зависимость проявлена менее четко, что может быть обусловлено влиянием поверхностных вод, обогащенных изотопно-легкой органической углекислотой.

Выявленные вариации  $\delta^{13}\text{C}$  на исследуемой территории указывают на то, что углерод здесь формируется за счет трех основных источников:

- природного карбоната местных осадочных пород ( $\delta^{13}\text{C} = +2,3\div+5,3\text{‰}$ );
- природного, образовавшегося при карбонатизации органической компоненты ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср.}} = -25,0\text{‰}$ );

– техногенного, в качестве которого выступают контрастные по  $\delta^{13}\text{C}$  исходное сырье предприятий ( $\delta^{13}\text{C} = -22,0 \div -26 \text{‰}$  (уголь)) и отходы промышленных производств ( $\delta^{13}\text{C} = -3,0 \div -15,0 \text{‰}$ ).

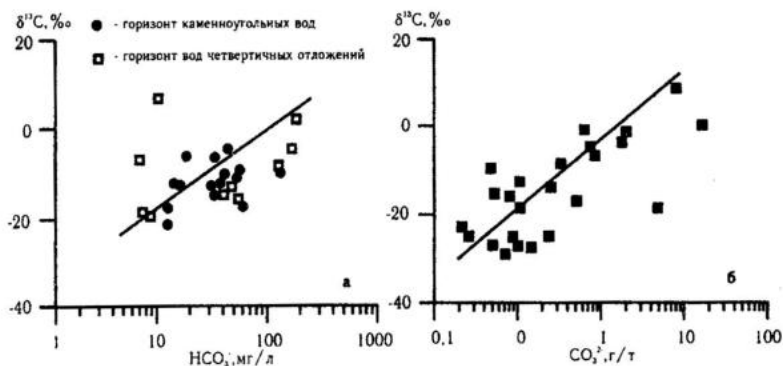


Рис. 2. Зависимость изменения величины  $\delta^{13}\text{C}$  на территории Воскресенского района от: а) концентрации гидрокарбонат-иона в воде каменноугольных и четвертичных отложений и б) концентрации карбонат-иона в почвах.

Контрастность изотопных параметров источников серы и углерода позволили выделить и проследить пути формирования изотопного состава компонентов экосистемы (рис. 3). На основе анализа полученной схемы выдвигается предположение о следующем пути миграции вещества в подземные воды.



Рис. 3. Схема определения путей поступления загрязняющих веществ в компоненты экосистемы.

На р. Натынка расположена обогатительная фабрика, на которой добытая в карьерах фосфоритовая руда промывается водой, концентрат подается на склад, а жидкие отходы – в хвостохранилище. В разрабатываемых юрских породах отмечены марказит и пирит с легким изотопным составом серы ( $\delta^{34}\text{S} = -40,7\%$ , см. табл. 1), который наследуется сульфатом при окислении сульфидов. С поверхностным стоком «легкий» сульфат попадает в воды р. Натынка.

Как уже упоминалось, в долине р. Натынка практически полностью размыты глинистые отложения, являющиеся верхним предохраняющим водоупором для водоносных горизонтов каменноугольных отложений. При закономерном понижении пьезометрического уровня подземных вод в процессе откачки происходит «затягивание» загрязнения из поверхностных речных вод при их инфильтрации, что подтверждается данными по  $\delta^{34}\text{S}$  компонентов экосистемы данной территории (см. табл. 1). Здесь при химическом окислении сульфидов разрабатываемых пород имеет место образование серной кислоты, которая способствует интенсификации процессов выщелачивания пород и образованию аномальных концентраций микроэлементов, о чем в какой-то степени свидетельствуют повышенные концентрации сульфат-иона и пониженные по отношению к среднему значению (7,0) значения pH (5,5–6,5). Данные по  $\delta^{13}\text{C}$  также подтверждают наличие процесса затягивания загрязненных вод р. Натынка в горизонт вод каменноугольных отложений: изотопный состав углерода гидрокарбонат-иона подземных вод легкий (до  $-23,2\%$ , см. табл. 2), что свидетельствует о смешении с углеродом почвенных карбонатов органического происхождения.

Таким образом, несмотря на то, что горизонт подземных вод защищен водоупором от проникновения загрязнения из отходов производства предприятия, зона техногенного воздействия определяется величиной депрессионной воронки, образованной вследствие работы водозаборов. Исходя из сказанного следует, что выявленная геохимическая аномалия является следствием протекания природных процессов (окисление на воздухе, инфильтрация), активизируемых техногенным вмешательством в геологическую среду, т.е. данная геохимическая аномалия является природно-техногенной.

В пределах г. Воскресенска было отмечено некоторое увеличение  $\delta^{34}\text{S}$  при резком повышении концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  и понижении pH в подземной воде (см. рис. 1, табл. 1), что может быть связано с загрязнением вод серной и другими кислотами. Также, несмотря на широкий разброс значений, можно выделить характерный интервал средних величин  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов от  $-11,5$  до  $-8,5\%$  для химического предприятия «Минудобрения» (см. табл. 2). Наиболее вероятно, что выявленная здесь аномалия обусловлена техногенным воздействием химзавода. Проникновение в горизонты подземных вод конечных продуктов и отходов данного предприятия, приводящее к выщелачиванию пород и, следовательно, к увеличению концентраций химических элементов в подземных водах, диагностируется

по изменению изотопного состава серы водорастворимых сульфатов. Основываясь на характере вариаций  $\delta^{13}\text{C}$ , в исследуемых компонентах природной среды на территории Воскресенского района была выделена техногенная аномалия, обусловленная производственным циклом химзавода «Минудобрения». Сопоставительный анализ изотопных данных показал, что воды каменноугольных отложений в скважине с прилегающей к предприятию территории по изотопному составу углерода схожи с продуктами деятельности завода ( $\delta^{13}\text{C} = -9,5\text{‰}$ ). На основании этого наблюдения можно сделать вывод о распространении его влияния на горизонт каменноугольных вод в радиусе не менее чем несколько сотен метров. Согласно полученным данным тип данной аномалии может быть определен как техногенный.

### Выводы

Таким образом, изучение изотопных параметров компонентов природной и техногенной среды на территории Московской области позволили выделить в подземных водах:

- природную аномалию и участки фоновых вод (большая часть Егорьевского и север Воскресенского районов);
- природно-техногенную аномалию, обусловленную естественным процессом окисления и деятельностью обогатительной фабрики «Фосфаты»;
- техногенную аномалию, образованную вследствие производственной деятельности химзавода «Минудобрения».

Решение вопроса об источнике загрязнения и определение природы геохимической аномалии особенно актуально для крупных промышленных регионов со множеством потенциальных источников загрязнения окружающей среды. Исходное сырье, реагенты, конечный продукт при наличии в их составе серы и углерода характеризуются определенными изотопными параметрами. В случае попадания составляющих технологической цепочки в природную среду будет происходить изменение природного «изотопного фона». Таким образом, зная изотопные параметры фона и изотопные параметры веществ технологического цикла, можно более корректно решать вопрос вклада конкретного предприятия в загрязнение окружающей среды. Приведенные данные наглядно показали, что использование методов изотопной геохимии при экологических исследованиях на территории с высокой концентрацией промышленных предприятий позволяет устанавливать источники загрязнения подземных вод, используемых населением для питьевых и хозяйственно-бытовых нужд, а также идентифицировать природу выявленных гидрогеохимических аномалий. Изучение изменений изотопного состава серы подземных вод во времени позволит в будущем корректно составить краткосрочный прогноз развития геоэкологической ситуации на данной территории и в конечном итоге дать рекомендации по сохранению качества питьевых вод.

## Литература

1. Государственная гидрогеологическая карта СССР масштаба 1:200000, Московская серия, листы N-37-III, IV, IX, X. // Бовенко В.А., ред. Теуш Р.П. – М.: ПГОЦР «Центргеология», 1981.
2. Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. – М.: Наука, 1974.
3. Изотопно-геохимическая методика ранжирования техногенных и природных геохимических аномалий: Методические рекомендации. / Н.М.Заири, Л.Л.Ляшенко, М.Е.Васильева, Ю.В.Виленикина, М.М.Зубков. // «Периодика Кубани». – Краснодар: 2000.
4. Методы изотопной геохимии при идентификации источников загрязнения подземных вод (на примере Московского артезианского бассейна). / Н.М.Заири, Н.П.Гангнус, В.М.Кулигин и др. Тез. докл. XI симп. по геохимии изотопов. – М.: 1998.
5. Панкина Р.Г. Геохимия изотопов серы нефтей и органического вещества. – М.: Недра, 1978.
6. Фомин Г.С., Ческис А.Б. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Справочник. – М.: «Геликон», 1992.
7. Фор Г. Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989.

**ИМГРЭ – ЛАБОРАТОРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР  
ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ РОССИИ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ  
РЕГИОНАЛЬНЫХ И ПОИСКОВЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ РАБОТ**

*А.А.Кременецкий, С.Ю.Пукарев*

*ИМГРЭ, Москва*

При реализации федеральной целевой программы по воспроизводству и использованию минерально-сырьевой базы России на 2001–2010 гг. одним из важнейших направлений геологоразведочных и научно-исследовательских работ продолжают оставаться геохимические работы с современным лабораторно-аналитическим обеспечением.

ИМГРЭ, как известно, является базовым специализированным геохимическим предприятием МПР России и РАН и имеет многолетний опыт как головного института по проведению на территории России разномастных геохимических работ, включая организацию и практическую реализацию нового направления региональных геологических исследований – многоцелевого геохимического картирования (МГХК) с целью выявления перспективных металлогенических зон и определения эколого-геохимического состояния территорий. К настоящему времени эти работы в масштабе 1:1 000 000 и 1:200 000 выполнены на ряде полигонов (Кольском, Московском, Алтайском, Байкальском, Восточно-Забайкальском, Приморском и др.) с составлением комплекта цифровых геохимических карт, на которых выделены потенциальные рудные районы и узлы, перспективные на Au, Ag, Sn, W, Mo, Pb, Zn, Cu, Co, Ni, Be, P, флюорит и другие полезные ископаемые; обоснованы площади для прогнозно-поисковых работ, а также участки для горно-буровых работ с целью оценки и подготовки их к лицензированию на дефицитные, стратегические, высоколиквидные и импорто-заменяющие металлы.

Дальнейшее развитие геохимических работ уже начато и планируется в будущем на перспективных территориях России, включенных в объектные планы МПР России как при региональном геологическом изучении и оценке металлогенического потенциала Российской Федерации, так и в рамках прогнозно-поисковых и поисково-оценочных работ на черные, цветные, редкие и благородные металлы и алмазы. Уже сегодня ИМГРЭ, совместно с территориальными геологическими предприятиями МПР России и практическими недропользователями в лице различных ЗАО, АО, АК и другие, проводит прогнозно-поисковые и поисково-оценочные геохимические работы (масштаба 1:50 000–1:10 000) в Центральной Карелии (хромитовое и Pt-металльное оруденение, перекрыты моренными отложениями), на Урале (погребенное Au-кварцевое и Au-Ag-Hg оруденения, а также Y-носные коры выветривания), в Северобайкалье (Au-кварцевое оруденение), в Якутии (алмазоносные трубки, глубоко погребенные под терригенными и/или трапповыми образованиями), в Амур-

ской области (Au-Mo-Cu-порфировое оруденение, перекрытое остаточными корами выветривания, в Центральной Камчатке (Pt-Cu-Ni оруденение, связанное с мафит-ультрамафитовыми интрузиями) и на других территориях.

Понятно, что реальная эффективность всех выше названных видов геохимических работ напрямую связана с оперативностью, производительностью и высоким качеством выполняемых анализов.

Всем этим требованиям в полной мере отвечает Лабораторно-Аналитический Центр ИМГРЭ, включающий аналитические лаборатории Института, оснащенные современным прецизионным оборудованием и производственный аналитический комплекс Бронницкой геолого-геохимической экспедиции (БГЭ ИМГРЭ).

Лабораторно-Аналитический Центр ИМГРЭ аккредитован на техническую компетентность и независимость и зарегистрирован в Государственном реестре Госстандарта России (№ РОСС. RU. 0001.511505. и № РОС. RU. 0001. 513694).

**Лаборатории ИМГРЭ**, созданные в 1953 году, до сих пор являются основными подразделениями научно-производственного аналитического отдела Института, специализирующиеся на анализе горных пород различного вида рудного сырья и сопредельных объектов окружающей среды. Время создания лабораторий – время начала систематических исследований в области минералогии, геохимии и геологии месторождений редких элементов в бывшем СССР. Уже в самом начале деятельности здесь выполнялись химические анализы сложнейших бериллиевых, скандиевых, ниобиевых, редкоземельных минералов, минералов тория, урана, циркония и бора.

Каждый год в лабораториях выполнялись до нескольких сотен полных химических анализов минералов редких элементов. Специфические особенности этих минералов – их редкость, чрезвычайно мелкие размеры выделений, сложный многокомпонентный состав, теснейшее срастание с другими минералами потребовали разработки специальных методов их обнаружения, выделения и анализа. В связи с этим был разработан микрохимический метод анализа минералов, в том числе сложнейших сульфидных рудных минералов.

Многочисленные аналитические данные, полученные лабораториями за первое десятилетие, способствовали всестороннему исследованию распространенности редких элементов в породах, рудах и минералах, что в итоге составило основу материалов, опубликованных в трехтомной монографии коллектива ИМГРЭ «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов», удостоенной в 1967 году Государственной премии СССР.

Оригинальные методические разработки, выполненные научными сотрудниками лабораторий в области атомно-абсорбционных, спектрофотометрических, кинетических методов анализов, легли в основу новых усовершенствованных методик определения РЗЭ и иттрия, тяжелых металлов (Cd, Ni, Cr, Zr и др.), которые затем были утверждены в НСАМ ВИМСа в качестве отраслевых инструкций по определению этих элементов.

Итогом этих усилий явились:

- 1) разработка новых методик анализа вещества;
- 2) разработка новых аналитических приборов и оборудования;
- 3) совершенствование существующей аппаратурной и методической базы и метрологическое обеспечение химико-аналитических работ.

В последние годы имеющийся арсенал ИМГРЭ дополнен современными средствами, методиками, стандартами, отечественной и импортной аппаратурой для проведения разно- и широкомасштабных эколого-геохимических геологосъемочных и поисковых геохимических работ.

Только за последние пять лет в ИМГРЭ подготовлен и утвержден ряд методических рекомендаций и инструкций, позволяющих расширить круг определяемых элементов, повысить качество аналитических работ и проводить специальные исследования вещественного состава образцов различной природы для решения задач многоцелевого геохимического картирования, прогнозно-поисковых и поисково-оценочных геохимических работ:

1. Методические инструкции в качестве отраслевых по III категории «Определение примесных элементов (Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb) в почвах, донных осадках и горных породах рентгенофлуоресцентным методом». С помощью рентгеноспектральных анализаторов РСМ-25 и АРФ-6.

2. Методические инструкции проведения рентгенофлуоресцентного анализа природных вод на Ca, Cr, Ti, Mn, Cu, Zn, As, Pb и другие элементы-примеси.

3. Методики рентгенофазового анализа для исследования количественного минерального состава мелкодисперсного материала геологических и экологических проб. Инструкция «Рентгенографический количественный фазовый анализ тонкодисперсного материала геологических и экологических проб».

4. Методические рекомендации по теме «Разработать комплекс методик микрозондового полного анализа элементного состава минералов коры выветривания на редкие элементы», утвержденные Научным Советом по аналитическим методам (НСАМ) 13.12.1994г: а) «Рентгеноспектральный микрозондовый анализ содержания двух- и трехвалентного железа в различных минералах»; б) «Рентгеноспектральный микрозондовый анализ содержания бора в различных минералах»; в) «Микрозондовый анализ содержания кислорода в различных минералах».

5. Методические указания № 75, утвержденные в НСАМ «Рентгенофлуоресцентное определение группы элементов на ацетат целлюлозных фильтров».

В настоящее время отдел научно-производственных аналитических работ ИМГРЭ оснащен новыми приборами – плазменными спектрометрами Optima 3300 и Elan 6100 DRC, атомно-абсорбционными спектрометрами SIMAA-6000, КВАНТ-2, ионометрами и современными приборами для разложения проб и др. Эти приборы запущены в работу и успешно исполь-

зуются для выполнения анализов геохимических проб в помещениях со специальной системой приточной и вытяжной вентиляции, что позволяет проводить особо тонкий анализ проб.

Сегодня наряду с традиционными видами анализов Институт также осуществляет работы по следующим направлениям:

1) разработка методик разложения исходного материала с последующим проведением элементного и изотопного анализа углеводородного сырья;

2) разработка методик многоэлементного анализа почвенного воздуха при поиске перекрытых полиметаллических месторождений и атмосферного воздуха при экологических исследованиях;

3) совершенствование и разработка методик рентгеноспектрального анализа проб различных матричных основ;

4) обучение молодых специалистов по основным направлениям химико-аналитических определений;

5) выполнение различных видов анализов, в том числе на коммерческой основе.

Научно-производственные аналитические работы в ИМГРЭ выполняются в пяти лабораториях: физико-химических методов анализа; геохимических исследований; рентгеноспектральной; изотопной геохимии и геохронологии; кристаллохимии. В этих лабораториях при изучении геохимических объектов, анализе минерального сырья, решении экологических задач применяются практически все современные аналитические методы (табл. 1).

Кроме того, в Институте выполняются *лабораторно-технологические исследования по переработке минерального сырья* на всех стадиях геологоразведочного процесса. Эти работы реализуются в следующей последовательности:

– изучение вещественного состава с прогнозом технологических свойств руд;

– разработка или выбор технологической схемы переработки руд;

– минералого-технологические исследования руд;

– лабораторные и укрупненно-лабораторные испытания технологических схем переработки руд с подготовкой исходных данных для технико-экономических расчетов.

В последние годы, в связи с пересмотром задач, стоящих перед геологоразведочной отраслью, и с необходимостью улучшения качественных показателей руд редких металлов, большое внимание было уделено разработке методик оценки руд редких, цветных и благородных металлов на ранних – прогнозно-поисковых и поисковых – стадиях геологоразведочных работ и технико-технологическому обеспечению этих исследований.

Для выполнения технологических исследований руд и изучения технологических свойств минералов используется комплекс высокоэффективного и высокопроизводительного лабораторного и укрупненно-лабораторного оборудования, позволяющий выполнять лабораторные, укрупненные и в некоторых случаях полупромышленные испытания технологических

схем обогащения и гидрометаллургической переработки. В состав используемого оборудования наряду с традиционным включены новые типы оборудования, такие как винтовые сепараторы и шлюзы, высокоэффективный концентрационный стол «Gemini», высокоградиентный магнитный сепаратор ЭРЛ-2, высокочастотный грохот принципиально новой конструкции «Ultimate Screener™» и другие, позволяющие осуществлять испытательную переработку руд с производительностью 100–500 кг/час.

Применяемые методики исследований и используемое оборудование позволяют проводить в короткие сроки технологическую оценку и обогащение тонкозернистых, труднообогатимых и бедных руд и получение высококачественных товарных продуктов.

Перечень методов и аппаратного обеспечения лабораторно-технологических исследований в ИМГРЭ и БГГЭ приведены в табл. 2. Имеющееся оборудование позволяет проводить укрупненно-лабораторные испытания различных типов руд цветных, редких и благородных металлов с производительностью от 100 до 500 кг в смену.

**Аналитические работы в БГГЭ** зародились в 1957 г. Тогда в составе Центральной химико-аналитической лаборатории Геологоразведочного редкометалльного треста № 1 Министерства геологии СССР на базе бывшей топомаркшейдерской экспедиции были организованы две лаборатории: химическая и спектральная.

Кроме анализа различных геологических объектов, в составе Бронницкой геолого-геохимической экспедиции, получившей этот статус в 1973 году, начали развиваться и другие направления: геохимические исследования и поиски и технология обогащения руд цветных и редких металлов.

В 1966 г. Бронницкая геолого-геохимическая партия вошла в состав Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) обособленным структурным подразделением. В это время дополнительно создаются ядерно-физическая, газортутная, рентгеноспектральная, гидрометаллургическая и минералогическая лаборатории.

ИМГРЭ, являясь головным институтом отрасли в области геохимии редких металлов, определил основные направления развития аналитических исследований в экспедиции: как определение низких содержаний элементов и, в частности, определение малых содержаний редких и рассеянных элементов в геологических объектах.

В результате были разработаны и внедрены в практику ГРП различные методы концентрирования: экстракция, фракционное испарение, дистиляция, технологическое разделение по фракциям и минералам и др.

В 1964 году лаборатории БГГЭ получают право на проведение контрольных и арбитражных анализов для различных организаций геологической отрасли.

С 1970 года БГГЭ, одна из первых в геологической отрасли, начала исследования и аттестацию стандартных образцов (СО) химического состава пород, руд, почв и других объектов в ранге государственных. За этот период изготовлено и аттестовано 20 Государственных стандартных образ-

цов (ГСО) на 25–27 химических элементов. Применение ГСО в производстве аналитических работ в качестве одного из основных способов объективной оценки качества аналитических работ и качества работ отдельных лабораторий говорит об их значимости в системе лабораторий службы геологической отрасли. К сожалению, в последние годы исследования, изготовление и аттестация стандартных образцов (СО) состава резко сократились, в связи с отсутствием ассигнований на эти цели. Это может привести в дальнейшем к резкому сокращению номенклатуры СО и в конечном счете к снижению контроля качества аналитических работ в отрасли.

О высоком уровне аналитических работ в экспедиции и высокой квалификации специалистов-аналитиков говорит тот факт, что в период 60–80-х годов химии-аналитики были востребованы для проведения работ и обучения персонала в ряд стран Африки, Азии и Восточной Европы.

В табл. 3 приведены объекты количественного химического анализа (КХА), определяемые компоненты и диапазон определяемых содержаний (%), закрепленные за Аналитическим центром. Как видно из таблицы, определяемыми являются большинство элементов Периодической системы Менделеева, а также окислы элементов, катионы, анионы, подвижные формы соединений ряда металлов.

Определения компонентов проводятся различными методами (см. табл. 3).

Имеющееся лабораторное оборудование, аналитические приборы и измерительные системы позволяют решать широкий круг аналитических задач.

Лаборатории оснащены современными приборами:

- дифракционными спектрографами различных типов (19 единиц): ДФС-458, ДФС-8, СТЭ-1, PGS-2, МФС-8, ДФС-451, ДФС-461;
- атомно-абсорбционными спектрометрами «АAnalist-600», «Сатурн-2»;
- спектрофотометрами СФ-26;
- анализаторами ртути: АРФ-1, АГП-01, «Юлия-2»;
- ионометрами;
- приборами эмиссионно-пламенно-фотометрическими: (спектрограф, ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой);
- источниками возбуждения спектров: трехфазная сильноточная дуга, индуктивно-резонансная дуга, источник возбуждения спектров – ИСП;
- микрофотометрами: МД-2, МФ-461, автоматизированный.

Создана мощная система пробоподготовки, включающая следующее оборудование:

- дробилка щековая ДГЩ 150x80,
- дробилка ДСА,
- щековая дробилка фирмы «Fritsch»,
- дробилка валковая,
- грохот малый,
- грохот вибрационный с набором сит Analisete–3 фирмы «Fritsch»,

- делитель рифленный фирмы «Fritsch»,
- вибрационные истиратели.

Операции по обработке и выдаче результатов анализа компьютеризированы.

В своей работе лаборатории Центра используют следующие нормативные документы, регламентирующие методики КХА:

- ГОСТы,
- отраслевые методики, принятые Научным Советом по аналитическим методам (НСАМ),
- методики предприятия.

Необходимо констатировать, что специалисты-аналитики лабораторий экспедиции являются авторами ряда аналитических методик, принятыми НСАМ и действующими на уровне отрасли.

В лабораториях экспедиции разработаны, аттестованы и внедрены в производство 14 методик, действующие на уровне предприятия. Специалисты Центра имеют 2 патента на разработку уникальных методов анализа, более полутора десятка свидетельств на изобретения.

Средняя производительность лабораторий – до 100 тысяч проб в год.

***Лабораторно-Аналитический Центр ИМГРЭ  
принимает заказы на все нижеперечисленные  
виды анализов (см. табл. 1–3).***

#### ***ИМГРЭ***

Москва, 121357, ул. Вересаева, дом 15  
тел. (095) 443-84-28,  
факс (095) 443-90-43  
e-mail: imgre@imgre.iitp.ru

#### ***БГГЭ***

140192. Московская обл., Раменский район, п/о Малышево  
тел. (095) 503-43-56 (09646) 4-23-93,  
факс (09646) 4-14-53  
для организаций Москвы и Московской обл. (246) 4-14-53

### **Требования к оформлению проб и заказов на выполнение анализов**

#### ***Оформление проб***

1. Пробы горных пород, почв, донных отложений должны быть помещены в пакет из кальки или плотной бумаги. На каждом пакете должен быть указан номер пробы. Масса каждой пробы должна быть представительной и достаточной для основного анализа и для контрольных анализов.

**Подготовка материала проб**

№ п/п	Метод анализа	Подготовка проб
1	Оптический эмиссионный с индуктивно связанной плазмой	Истирание до 200 меш
2	Масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой	"
3	Атомно-абсорбционный	"
4	Атомно-абсорбционный на Hg	Просеивание (d=0,1 см)
5	Кинетический на рений	Истирание до 200 меш
6	Полный силикатный	"
7	Рентгеновский порошковый фотометод и дифрактометрический метод	"
8	Плазменно-фотометрический	"
9	Рентгенофлуоресцентный	"
10	Ионометрический на фтор и хлор	"
11	Rb-Sr изотопный	"
12	Микрозондовый	Аншлиф

Для атомно-абсорбционного анализа на золото указать возможное его содержание в пробе.

При высоком содержании органического материала в пробе требуется предварительное озоление.

2. Пробы воды должны быть отобраны в бутылки с плотно закручивающимися пробками. Бутылки заполнены водой доверху, отфильтрованы и подкислены (5 мл концентрированной азотной кислоты на 1 л пробы).

**Оформление заказа на выполнение анализов**

1. Отправить гарантийное письмо на имя директора ИМГРЭ А.А.Кременецкого или начальника БГГЭ ИМГРЭ С.Ю.Пукарева, в котором указать:

- 1) название организации;
- 2) реквизиты: почтовый адрес, телефон, факс, р/с, БИК, к/с, ОКОНХ, ОКПО, ИНН;
- 3) номер гарантийного письма, дату оформления;
- 4) наименование аналитических работ, количество и материал проб;
- 5) информацию о гарантии оплаты;
- 6) подписи директора организации и главного бухгалтера с печатью организации.

2. К упаковке с пробами (если их несколько, то к каждой) необходимо прилагать ведомость (опись) на пробы. Содержание ведомости:

- 1) номер гарантийного письма;
- 2) номера проб по порядку;

3) номера проб в порядке возрастания (для исключения ошибок, связанных с неправильным прочтением номера пробы, а также для оформления результатов количественного химического анализа по стандартному протоколу, номера проб должны состоять по возможности из наименьшего количества цифр, желательно без буквенных символов, тире, дробных черт, точек, запятых и т.п.);

4) описание материала (для атомно-абсорбционного анализа на золото – возможное его содержание);

5) информация о необходимости возврата оставшегося материала проб.

3. При возможности информацию п. 2 представлять в электронном виде.

**Количественные химические анализы (КХА),  
выполняемые в лабораториях ИМГРЭ**

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<b>1. Горные породы и отходы ГОК-ов</b>		
<i>Физико-химические методы</i>		
<i>(оптический эмиссионный и масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой)</i>		
<i>Горные породы: силикатные, алюмосиликатные, карбонатные, углеродсодержащие; строительные материалы на основе горных пород; отходы горнодобывающей промышленности</i>	Ag	$5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-1}$
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>-1</sup> -75
	As	$2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
	Au	$4 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-3}$
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 · 10 <sup>-4</sup> -1
	BaO	$3 \cdot 10^{-3} - 5,0$
	Be	$1 \cdot 10^{-5} - 1,8 \cdot 10^{-1}$
	Bi	$2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-1}$
	CaO	$3 \cdot 10^{-2} - 60$
	Cd	1 · 10 <sup>-5</sup> -20
	Ce	1 · 10 <sup>-2</sup> -10
	Cl	$1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$
	Co	5 · 10 <sup>-5</sup> -10
	Cr	$5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2}$
	Cs <sub>2</sub> O	2 · 10 <sup>-4</sup> -2
	Cu	2 · 10 <sup>-5</sup> -20
	Dy	1 · 10 <sup>-3</sup> -1,0
	Er	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
	Eu	1 · 10 <sup>-3</sup> -1,0
	F	2 · 10 <sup>-2</sup> -50
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	2 · 10 <sup>-2</sup> -70
	Ga	$1 \cdot 10^{-4} - 1,6 \cdot 10^{-1}$
	Gd	$1 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}$
	Ge	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$
	H <sub>2</sub> O <sup>±</sup>	5 · 10 <sup>-2</sup> -20
	Hg	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$
	Ho	$1 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-1}$
	In	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Ir	$2 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	
K <sub>2</sub> O	5 · 10 <sup>-2</sup> -10	
La	1 · 10 <sup>-2</sup> -3,0	
Li	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	
Li <sub>2</sub> O	5 · 10 <sup>-4</sup> -1	
Lu	$3 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-1}$	

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<i>Горные породы:</i> силикатные, алюмосиликатные, карбонатные, углеродсодержащие; строительные материалы на основе горных пород; отходы горнодобывающей промышленности	MgO	$1,5 \cdot 10^{-1}$ –45
	MnO	$6,5 \cdot 10^{-5}$ –40
	Mo	$1 \cdot 10^{-4}$ –5
	Na <sub>2</sub> O	$5 \cdot 10^{-2}$ –10
	Nb	$1 \cdot 10^{-3}$ –10
	Nd	$1 \cdot 10^{-2}$ –2,5
	Ni	$5 \cdot 10^{-5}$ –10
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$4 \cdot 10^{-1}$ –40
	Pb	$2 \cdot 10^{-5}$ –20
	Pd	$2 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-2}$
	Pr	$1 \cdot 10^{-2}$ –1,0
	Pt	$2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$
	Rb <sub>2</sub> O	$5 \cdot 10^{-4}$ –3
	Re	$2 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	Rh	$2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$
	Ru	$1,5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-5}$
	S	$1 \cdot 10^{-1}$ и выше
	Sb	$2 \cdot 10^{-5}$ –10
	Sc	$1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-1}$
	Se	$5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	SiO <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-2}$ –80
	Sm	$1 \cdot 10^{-3}$ –1,5
	Sn	$2,0 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	Sr	$5 \cdot 10^{-4}$ –3
	SrO	$3 \cdot 10^{-3}$ –2
	Ta	$1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	Tb	$2 \cdot 10^{-2}$ –1,0
	Te	$1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	Th	$1 \cdot 10^{-3}$ –5
	TiO <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-2}$ –15
	Tl	$1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
	Tm	$3 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-1}$
	U	$1 \cdot 10^{-4}$ –10
	V	$5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	W	$1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	Y	$2 \cdot 10^{-4}$ –2,0
	Yb	$4 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-1}$
Zn	$5 \cdot 10^{-4}$ –20	
Zr	$1 \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10$	
Σ РЗЭ и Y	$3 \cdot 10^{-4}$ –5	
П.п.п.	3 и более	

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<b>Химические методы</b>		
Полный силикатный анализ	SiO <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>-2</sup>
	TiO <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-2</sup>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>-1</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 · 10 <sup>-2</sup>
	FeO	5 · 10 <sup>-2</sup>
	MgO	1,5 · 10 <sup>-1</sup>
	CaO	1 · 10 <sup>-1</sup>
	Na <sub>2</sub> O	5 · 10 <sup>-2</sup>
	K <sub>2</sub> O	5 · 10 <sup>-2</sup>
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4 · 10 <sup>-1</sup>
	H <sub>2</sub> O	5 · 10 <sup>-2</sup>
	п.п.п.	3
	Кинетический Потенциометрический	Re
F, Cl		3 · 10 <sup>-3</sup>

## 2. Руды и продукты их переработки

### Физико-химические и физические методы (атомная абсорбция, рентгенофлуоресцентный)

Руды черных металлов (Cr, Fe, Mn, Ti) и продукты их переработки	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>-1</sup> -75
	BaO	3 · 10 <sup>-3</sup> -5,0
	CaO	1 · 10 <sup>-1</sup> -60
	Cu	5 · 10 <sup>-4</sup> -20
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	5 · 10 <sup>-2</sup> -70
	Ga	1 · 10 <sup>-4</sup> -2 · 10 <sup>-1</sup>
	In	2 · 10 <sup>-5</sup> -5 · 10 <sup>-3</sup>
	Hg	2 · 10 <sup>-6</sup> -1 · 10 <sup>-2</sup>
	MgO	1,5 · 10 <sup>-1</sup> -45
	MnO	2 · 10 <sup>-1</sup> -40
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4 · 10 <sup>-1</sup> -40
	Pd	2 · 10 <sup>-6</sup> -1 · 10 <sup>-3</sup>
	Pt	1 · 10 <sup>-5</sup> -1 · 10 <sup>-2</sup>
	Rh	5 · 10 <sup>-6</sup> -5 · 10 <sup>-5</sup>
	S	1 · 10 <sup>-1</sup> и выше
	Sb	5 · 10 <sup>-4</sup> -5
SiO <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>-2</sup> -80	
TiO <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-2</sup> -15	
Руды железа и продукты их переработки	Co	5 · 10 <sup>-3</sup> -10
	Ni	5 · 10 <sup>-2</sup> -1
Руды цветных металлов (Al, As, Bi, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, W, Zn) и продукты их переработки	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>-1</sup> -75
	Au	7 · 10 <sup>-6</sup> -2 · 10 <sup>-3</sup>
	Ag	2 · 10 <sup>-5</sup> -2 · 10 <sup>-1</sup>
	As	1 · 10 <sup>-3</sup> -2 · 10 <sup>-1</sup>
	Bi	2,5 · 10 <sup>-3</sup> -1 · 10 <sup>-2</sup>

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<i>Руды цветных металлов (Al, As, Bi, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, W, Zn) и продукты их переработки</i>	CaO	$1 \cdot 10^{-1}$ –60
	Cd	$5 \cdot 10^{-4}$ –20
	Co	$5 \cdot 10^{-3}$ –10
	Cu	$5 \cdot 10^{-4}$ –20
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	$5 \cdot 10^{-2}$ –70
	Ga	$1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-1}$
	Hg	$2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$
	In	$2 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$
	MgO	$1,5 \cdot 10^{-1}$ –45
	MnO	$2 \cdot 10^{-1}$ –40
	Mo	$5 \cdot 10^{-4}$ –5
	Ni	$5 \cdot 10^{-3}$ –10
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$4 \cdot 10^{-1}$ –40
	Pb	$1 \cdot 10^{-2}$ –20
	Pd	$2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$
	Rb <sub>2</sub> O	$2 \cdot 10^{-3}$ –2
	S	$1 \cdot 10^{-1}$ и выше
	Sb	$5 \cdot 10^{-4}$ –10
	SiO <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-2}$ –80
	SrO	$3 \cdot 10^{-3}$ –2
Te	$1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$	
TiO <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-2}$ –15	
Tl	$2 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$	
Zn	$5 \cdot 10^{-4}$ –20	
<i>Руды алюминия и продукты их переработки</i>	Σ РЗЭ и Y	$3 \cdot 10^{-4}$ –5
	П.п.п	3 и более
<i>Руды меди, никеля и продукты их переработки</i>	Pd	$2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$
	Pt	$1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$
<i>Полиметаллические руды и продукты их переработки</i>	Ag	$5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-1}$
	As	$1 \cdot 10^{-3}$ – $5,0 \cdot 10^{-1}$
	Au	$7 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-3}$
	BaO	$3 \cdot 10^{-3}$ –5,0
	Bi	$5,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,0 \cdot 10^{-3}$
	Cd	$5 \cdot 10^{-4}$ –20
	Co	$5 \cdot 10^{-3}$ –10
	Cu	$5 \cdot 10^{-4}$ –20
	Ga	$1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-1}$
	Ge	$1,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,0 \cdot 10^{-4}$
	Hg	$2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$
	In	$2,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<i>Полиметаллические руды и продукты их переработки</i>	Ni	$5 \cdot 10^{-3}$ –10
	Pb	$1 \cdot 10^{-2}$ –20
	Pd	$2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$
	Pt	$1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$
	Rb <sub>2</sub> O	$2 \cdot 10^{-3}$ –2
	S	$1 \cdot 10^{-1}$ и выше
	Sb	$5 \cdot 10^{-5}$ –10
	SrO	$3 \cdot 10^{-3}$ –2
	Te	$1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	Tl	$5 \cdot 10^{-4}$ – $2,0 \cdot 10^{-3}$
Zn	$5 \cdot 10^{-4}$ –20	

(масс-спектральный с индуктивно связанной плазмой, атомная абсорбция, рентгенофлуоресцентный)

<i>Руды редких и рассеянных элементов (Ba, Be, Cd, Ce, Cs, Nb, Rb, Se, Sr, Ta, TR, V, Zr) и продукты их переработки</i>	Au	$2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$
	BaO	$3 \cdot 10^{-3}$ –5,0
	BeO	$2 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	Cd	$5 \cdot 10^{-4}$ –20
	Ce	$1 \cdot 10^{-2}$ –1
	Dy	$1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$
	Er	$1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$
	Eu	$1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
	Gd	$1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
	Ho	$1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$
	La	$1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-1}$
	Nb	$5 \cdot 10^{-3}$ –10
	Nd	$1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
	Pd	$2 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-2}$
	Pr	$1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$
	Pt	$2 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$
	Rb <sub>2</sub> O	$2 \cdot 10^{-3}$ –2
	Se	$5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	Sm	$1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
	SrO	$3 \cdot 10^{-3}$ –2
	Te	$1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	Y	$3 \cdot 10^{-4}$ –2,0
Yb	$2 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$	
ZrO <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-3}$ –3	
<i>Руды благородных металлов (Au, Ag, Pt и металлов платиновой группы) и продукты их переработки</i>	Ag	$5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-1}$
	As	$1 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-1}$
	Au	$7 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-3}$
	Hg	$2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$
	Pd	$2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$
	Rb <sub>2</sub> O	$2 \cdot 10^{-3}$ –2
	SrO	$3 \cdot 10^{-3}$ –2
	Te	$1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<i>Руды металлов платиновой группы и продукты их переработки</i>	Pd	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$
	Pt	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$
	Rh	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$
<i>Руды радиоактивных металлов (U) и продукты их переработки</i>	Ce	$1 \cdot 10^{-2} - 1$
	Dy	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$
	Er	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$
	Eu	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
	Gd	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$
	Ho	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$
	La	$1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$
	Nd	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$
	Pr	$1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$
	Te	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
	Se	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
	Sm	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
Y	$3 \cdot 10^{-4} - 2,0$	
Yb	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	

### 3. Нерудные полезные ископаемые

#### Физико-химические методы

(оптический эмиссионный и масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой)

<i>Нерудные полезные ископаемые (P) и продукты их переработки</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-1} - 75$
	CaO	$1 \cdot 10^{-1} - 60$
	Ce	$1 \cdot 10^{-2} - 10$
	Dy	$1 \cdot 10^{-3} - 1,0$
	Er	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
	Eu	$1 \cdot 10^{-3} - 1,0$
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	$5 \cdot 10^{-2} - 70$
	Gd	$1 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}$
	Ho	$1 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-1}$
	La	$1 \cdot 10^{-2} - 3,0$
	Lu	$3 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-1}$
	MgO	$1,5 \cdot 10^{-1} - 45$
	MnO	$2 \cdot 10^{-1} - 40$
	Nd	$1 \cdot 10^{-2} - 2,5$
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$4 \cdot 10^{-1} - 40$
	Pr	$1 \cdot 10^{-2} - 1,0$
	Rb <sub>2</sub> O	$2 \cdot 10^{-3} - 2$
	Sc	$8 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-1}$
	SiO <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-2} - 80$
Sm	$1 \cdot 10^{-3} - 1,5$	
SrO	$3 \cdot 10^{-3} - 2$	

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<i>Нерудные полезные ископаемые (Р) и продукты их переработки</i>	Tb	$2 \cdot 10^{-2}$ –1,0
	TiO <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-2}$ –15
	Th	$3 \cdot 10^{-2}$ –2,0
	Tm	$3 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-1}$
	Y	$3 \cdot 10^{-4}$ –2,0
	Yb	$2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-1}$
<i>Нерудные полезные ископаемые (F) и продукты их переработки</i>	Ce	$2 \cdot 10^{-2}$ –10
	Dy	$1,5 \cdot 10^{-2}$ –1,0
	Er	$8 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	Eu	$1 \cdot 10^{-2}$ –1,0
	Gd	$1 \cdot 10^{-2}$ – $4 \cdot 10^{-1}$
	Ho	$3 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-1}$
	La	$1 \cdot 10^{-2}$ –3,0
	Lu	$3 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-1}$
	MnO	$2 \cdot 10^{-1}$ –40
	Nd	$1 \cdot 10^{-2}$ –2,5
	Pr	$3 \cdot 10^{-2}$ –1,0
	Sc	$8 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-1}$
	Sm	$3 \cdot 10^{-2}$ –1,5
	Tb	$2 \cdot 10^{-2}$ –1,0
	Th	$3 \cdot 10^{-2}$ –2,0
	Tm	$3 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-1}$
	Y	$1 \cdot 10^{-3}$ –2,0
Yb	$4 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-1}$	
	Σ РЗЭ и Y	$3 \cdot 10^{-4}$ –5

#### 4. Минералы

##### Физические методы (количественный спектральный)

<i>Силикатные минералы, кварц</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1–30
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
	BaO	$3 \cdot 10^{-3}$ –5,0
	CaO	$3 \cdot 10^{-2}$ –20
	Ce	$2 \cdot 10^{-2}$ –10
	Cs	$1 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-1}$
	Cs <sub>2</sub> O	$2 \cdot 10^{-4}$ –2
	Dy	$1,5 \cdot 10^{-2}$ –1,0
	Er	$8 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	Eu	$1 \cdot 10^{-2}$ –1,0
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	$3 \cdot 10^{-1}$ –10
	Gd	$1 \cdot 10^{-2}$ – $4 \cdot 10^{-1}$
	Ho	$3 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-1}$
	K <sub>2</sub> O	$5 \cdot 10^{-2}$ –10
	La	$1 \cdot 10^{-2}$ –3,0

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<i>Силикатные минералы, кварц</i>	Li	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$
	Li <sub>2</sub> O	$5 \cdot 10^{-4} - 1$
	Lu	$3 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-1}$
	MgO	$4 \cdot 10^{-1} - 2$
	MnO	$5 \cdot 10^{-2} - 1$
	Na <sub>2</sub> O	$5 \cdot 10^{-2} - 10$
	Nd	$1 \cdot 10^{-2} - 2,5$
	Pr	$3 \cdot 10^{-2} - 1,0$
	Rb	$1 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$
	Rb <sub>2</sub> O	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
	Sc	$8 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-1}$
	SiO <sub>2</sub>	8-50
	Sm	$3 \cdot 10^{-2} - 1,5$
	Tb	$2 \cdot 10^{-2} - 1,0$
	Te	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
	TiO <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-1} - 10$
	Th	$3 \cdot 10^{-2} - 2,0$
	Tm	$3 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-1}$
Y	$1 \cdot 10^{-3} - 2,0$	
Yb	$4 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-1}$	
<i>Сульфидные минералы</i>	Ag	$1,0 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-3}$
	As	$2,0 \cdot 10^{-2} - 5,0 \cdot 10^{-1}$
	Bi	$5,0 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-3}$
	Cd	$1,0 \cdot 10^{-2} - 2,0 \cdot 10^{-2}$
	Ga	$2,0 \cdot 10^{-4} - 2,0 \cdot 10^{-3}$
	Ge	$1,0 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-4}$
	Hg	$1,0 \cdot 10^{-3} - 4,9 \cdot 10^{-3}$
	In	$2,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-3}$
	Pb	$2,0 \cdot 10^{-2} - 5,0 \cdot 10^{-1}$
	Sb	$2,0 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-2}$
	Te	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
	Tl	$2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$
Zn	$2,0 \cdot 10^{-1} - 2,0$	
<i>Касситерит</i>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$
	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$
<i>Минералы группы вольфрамита</i>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$3 \cdot 10^{-2} - 2$
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$1 \cdot 10^{-2} - 1$
<i>Минералы, содержащие РЗЭ и Y</i>	Ce	$2,5 \cdot 10^{-2} - 3,0$
	Dy	$8 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
	Er	$8 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
	Eu	$8 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
	Gd	$6 \cdot 10^{-3} - 1,5$

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<i>Минералы, содержащие РЗЭ и Y</i>	Ho	$1 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}$
	La	$6 \cdot 10^{-3} - 1,5$
	Lu	$1,5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$
	Nd	$2,5 \cdot 10^{-2} - 1,5$
	Pr	$1,5 \cdot 10^{-2} - 1,0$
	Sm	$4 \cdot 10^{-3} - 1,0$
	Tb	$2,5 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}$
	Tm	$6 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-1}$
	Yb	$4 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-1}$
	Σ РЗЭ и Y	$3 \cdot 10^{-4} - 5$

### 5. Почвы, грунты, донные отложения

*Физико-химические и физические методы  
(масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой,  
атомная абсорбция, рентгенофлуоресцентный,  
атомно-эмиссионная спектроскопия)*

Ag	$2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-1}$
Al	$5 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-1}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-1} - 75$
As	$5,0 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-1}$
Au	$4 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-3}$
BaO	$3 \cdot 10^{-3} - 5,0$
Be	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$
Bi	$2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-1}$
CaO	$3 \cdot 10^{-2} - 60$
Cd	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Cl	$1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$
Co	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Cr	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Cs <sub>2</sub> O	$2 \cdot 10^{-4} - 2$
Cu	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Fe	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	$5 \cdot 10^{-2} - 70$
Ga	$2,0 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-3}$
Ge	$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-3}$
Hg	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$
K <sub>2</sub> O	$5 \cdot 10^{-2} - 10$
Li <sub>2</sub> O	$5 \cdot 10^{-4} - 1$
MgO	$1,5 \cdot 10^{-1} - 45$
Mn	$5,0 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-1}$
MnO	$2 \cdot 10^{-1} - 40$
Mo	$5 \cdot 10^{-4} - 5$
Na <sub>2</sub> O	$5 \cdot 10^{-2} - 10$
Nb	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$
Ni	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4 · 10 <sup>-1</sup> –40
	Pb	2 · 10 <sup>-5</sup> –1 · 10 <sup>-1</sup>
	Pd	2 · 10 <sup>-6</sup> –1 · 10 <sup>-4</sup>
	Pt	2 · 10 <sup>-6</sup> –1 · 10 <sup>-4</sup>
	Rh	2 · 10 <sup>-6</sup> –1 · 10 <sup>-4</sup>
	Ru	1,5 · 10 <sup>-6</sup> –2 · 10 <sup>-5</sup>
	S	1 · 10 <sup>-1</sup> и выше
	Sb	2,0 · 10 <sup>-4</sup> –5,0 · 10 <sup>-2</sup>
	Sn	2,0 · 10 <sup>-4</sup> –1,0 · 10 <sup>-3</sup>
	SiO <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>-2</sup> –80
	Sr	5 · 10 <sup>-4</sup> –3
	Ti	5,0 · 10 <sup>-4</sup> –5 · 10 <sup>-1</sup>
	TiO <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-2</sup> –15
	Th	1 · 10 <sup>-3</sup> –5
	Tl	1 · 10 <sup>-5</sup> –1 · 10 <sup>-2</sup>
	U	1 · 10 <sup>-4</sup> –10
	V	5,0 · 10 <sup>-5</sup> –1 · 10 <sup>-1</sup>
	Y	3 · 10 <sup>-4</sup> –2,0
	Zn	2,0 · 10 <sup>-5</sup> –2,0
	Zr	5 · 10 <sup>-3</sup> –1 · 10 <sup>-1</sup>

### 6. Атмосферные воздух и осадки

#### Химические и физико-химические методы

(ионометрический, атомная абсорбция, масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой и др.)

Атмосферный воздух	Hg	мг/м <sup>3</sup>	
		1 · 10 <sup>-4</sup> –1 · 10 <sup>-1</sup>	
Атмосферные осадки		мг/дм <sup>3</sup>	
		Ag	5 · 10 <sup>-3</sup> –50
		Al	1 · 10 <sup>-2</sup> –50
		As	5 · 10 <sup>-3</sup> –50
		B	1 · 10 <sup>-2</sup> –15
		Ba	1 · 10 <sup>-3</sup> –5,0
		Be	1 · 10 <sup>-4</sup> –10
		Ca	1 · 10 <sup>-2</sup> –50
		Cd	1 · 10 <sup>-4</sup> –10
		Co	1 · 10 <sup>-3</sup> –10
		Cr	1 · 10 <sup>-3</sup> –50
		Cu	1 · 10 <sup>-3</sup> –50
		Fe	5 · 10 <sup>-2</sup> –50
		Hg	5 · 10 <sup>-5</sup> –9 · 10 <sup>-2</sup>
		K	5 · 10 <sup>-2</sup> –500
		Mg	5 · 10 <sup>-2</sup> –50
Mn	1 · 10 <sup>-3</sup> –10		

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<i>Атмосферные осадки</i>	Mo	$1 \cdot 10^{-3}$ –10
	Na	$5 \cdot 10^{-1}$ –500
	Ni	$1 \cdot 10^{-3}$ –10
	Pb	$1 \cdot 10^{-3}$ –10
	Sb	$5 \cdot 10^{-3}$ –50
	Se	$5 \cdot 10^{-3}$ –10
	Si	$5 \cdot 10^{-2}$ –5,0
	Sn	$5 \cdot 10^{-3}$ –5,0
	Sr	$1 \cdot 10^{-3}$ –1,0
	Ti	$1 \cdot 10^{-3}$ –50
	Tl	$5 \cdot 10^{-3}$ –10
	V	$1 \cdot 10^{-3}$ –50
	Zn	$5 \cdot 10^{-3}$ –50

### 7. Природные воды

*Химические, физико-химические и физические методы (ионометрия, атомная абсорбция, масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлуоресцентный)*

<i>Подземные поверхностные воды</i>		мг/дм <sup>3</sup>
		Ag
Al	$2 \cdot 10^{-3}$ –1000	
As	$5,0 \cdot 10^{-4}$ –50	
Au	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0	
B	$2 \cdot 10^{-3}$ –1000	
Ba	$2 \cdot 10^{-4}$ –50	
Be	$2,0 \cdot 10^{-5}$ –10	
Bi	$5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$	
Ca	$1 \cdot 10^{-2}$ –100	
Cd	$1 \cdot 10^{-5}$ –10	
Ce	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0	
Cl <sup>-</sup>	$3 \cdot 10^{-1}$ –3600	
Co	$1 \cdot 10^{-4}$ –1000	
Cr	$2 \cdot 10^{-4}$ –1000	
Cs	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0	
Cu	$1 \cdot 10^{-4}$ –1000	
Dy	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0	
Er	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0	
Eu	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0	
F	$2 \cdot 10^{-2}$ –1900	
Fe	$1 \cdot 10^{-2}$ –1000	
Ga	$2 \cdot 10^{-4}$ –1,0	
Gd	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10-св.90	
Hf	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0	
Hg	$5 \cdot 10^{-5}$ – $9 \cdot 10^{-2}$	

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<i>Подземные поверхностные воды</i>	Ho	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	I	$2 \cdot 10^{-1}$ –200
	In	$1 \cdot 10^{-4}$ –1,0
	Ir	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	K	$5 \cdot 10^{-2}$ –500
	La	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	Li	$1 \cdot 10^{-3}$ –1,0
	Lu	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	Mg	$5 \cdot 10^{-2}$ –60,0
	Mn	$2 \cdot 10^{-4}$ –10000
	Mo	$1 \cdot 10^{-4}$ –10
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,2–6199
	Na	$2 \cdot 10^{-2}$ –2300
	Nb	$1 \cdot 10^{-4}$ –1,0
	Ni	$2 \cdot 10^{-4}$ –1000
	Nd	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	Os	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	P	$1 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-1}$
	Pb	$2 \cdot 10^{-4}$ –100
	Pr	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	Pd	$1 \cdot 10^{-4}$ –1,0
	Pt	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	Rb	$1 \cdot 10^{-4}$ –1,0
	Re	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	Rh	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	Ru	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,0–3840
	Sb	$5 \cdot 10^{-4}$ –50
	Sc	$2 \cdot 10^{-3}$ –1,0
	Se	$2 \cdot 10^{-4}$ –10
	Si	$5 \cdot 10^{-2}$ –5,0
	Sm	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	Sn	$5 \cdot 10^{-4}$ –5,0
	Sr	$1 \cdot 10^{-3}$ –1000
	Ta	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	Tb	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	Ti	$1 \cdot 10^{-3}$ –1000
	Tl	$5 \cdot 10^{-5}$ –10
	Tm	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	U	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	V	$5 \cdot 10^{-4}$ –50
	W	$1 \cdot 10^{-4}$ –1,0

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<i>Подземные поверхностные воды</i>	Y	$1 \cdot 10^{-4}$ –1,0
	Yb	$5 \cdot 10^{-5}$ –1,0
	Zn	$1 \cdot 10^{-3}$ –1000
	Zr	$2 \cdot 10^{-4}$ –1,0
	Взвешенные вещества	1–св.100
	Сухой остаток	50–25000
<i>Сухие остатки вод и атмосферных осадков</i>	Ph	0–14
		%
	Be	$1 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$
	Bi	$5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$
	Co	$6 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$
	Mn	$1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$
	Ni	$1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$
	Pb	$7 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-2}$
	Sb	$5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$
	Sn	$1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$
	Tl	$1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$

### 8. Растения, зола растений

*Физико-химические и физические методы  
(масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой,  
количественный спектральный)*

<i>Растения</i>	Al	$5 \cdot 10^{-4}$ – $5,0 \cdot 10^{-1}$
	As	$5,0 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
	Be	$1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$
	Bi	$2 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-1}$
	Cd	$1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
	Co	$5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
	Cr	$2 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$
	Cu	$2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
	Fe	$5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	Hg	$2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,0 \cdot 10^{-4}$
	Mn	$5 \cdot 10^{-5}$ – $5,0 \cdot 10^{-1}$
	Ni	$5 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-2}$
	Pb	$2 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-1}$
	Ta	$1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$
	Ti	$5,0 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$
	V	$5,0 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
Zn	$5,0 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$	
<i>Зола растений</i>	Al	$5 \cdot 10^{-4}$ – $5,0 \cdot 10^{-1}$
	As	$5,0 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
	B	$5 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$
	Ba	$1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
	Cd	$5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$
	Co	$5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
Зола растений	Cr	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
	Cu	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
	Fe	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
	Mn	$5,0 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-1}$
	Mo	$3 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-4}$
	Ni	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
	Pb	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
	Ti	$5,0 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
	V	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Zn	$5,0 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	

### 9. Локальный лазерно-спектральный анализ

#### Локальный лазерно-спектральный анализ с фотоэлектрической регистрацией спектров

(определение элементного состава

в локальных областях (40–120 мкм) исследуемого объекта)

Аншлиф, брикет	Количество определяемых элементов – более 40	Пределы определяемых содержаний – $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^0\%$
----------------	--	--

### 10. Интегрально-сцинтиляционный фазовый спектральный анализ

#### Интегрально-сцинтиляционный фазовый спектральный анализ с фотоэлектрической регистрацией спектров

(определение элементного состава отдельных зерен  
крупностью <200 мкм)

Порошковая проба крупностью <200 мкм	Количество определяемых элементов – более 40	Пределы определяемых содержаний – $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^0\%$
---	--	--

### 11. Микронзондовые исследования

#### Прибор: Сатевах-microbeam

##### 1. Количественный химический анализ

Объект исследования	Приготовление образцов	Определяемые элементы	Предел обнаружения	Примечание
Минералы, горные породы, руды, металлы	Аншлифы, шлифы, заливка зерен в эпоксицидную смолу	От В до U, в том числе редкоземельные элементы, платиноиды, Au, Ag и т.д.	0,0n–0,n%	Локальность анализа 2–3 мкм. Определение содержания С (в провод образцах или при напылении Au)

2. Исследования зональности в минералах по химическому составу в различных образцах.

3. Проводятся кристаллохимические исследования формы вхождения (валентности) атомов Fe, Mn, As, Si в кристаллическую структуру минералов.

Методические рекомендации микронзондового определения содержания бора, фтора, кислорода, 14 редкоземельных элементов, разновалентных ионов железа в различных минералах утверждены НСАМ.

## 12. Изотопно-геохимические исследования

Горные породы, минералы	Rb-Sr изотопный метод
-------------------------	-----------------------

## 13. Кристаллохимические исследования горных пород, почв, донных отложений

### *Рентгеновский порошковый фотометод*

1. Визуальное подтверждение минерала в монофракции.
2. Визуальная диагностика минерала в ионофракции по картотеке эталонных дебаеграмм.
3. Визуальная диагностика 2-х фазного образца по картотеке дебаеграмм.
4. Диагностика фракции простого состава (1–2 фазы) по определителю.
5. Визуальная диагностика метамиктной фазы по картотеке дебаеграмм, включая предварительное прокаливание.
6. Диагностика метамиктной фазы по определителю, включая предварительное прокаливание.
7. Определение параметра решетки кубического кристалла по известным индексам.

### *Дифрактометрический метод*

#### *Качественный фазовый анализ*

1. Смеси простого состава (1–3 фазы).
2. Смеси сложного состава (3–5 фаз).
3. Глинистых фракций.

#### *Рентгенографический количественный фазовый анализ определения одной фазы в смеси с известным составом*

1. По методу внутреннего стандарта с известным калибровочным коэффициентом,
2. С предварительным определением калибровочных коэффициентов по 3-м эталонным смесям определяемой фазы,
3. По методу добавки определяемой фазы,
4. Прямым методом с определением массовых коэффициентов поглощения пробы и анализируемой фазы.

#### *Прецизионное определение параметра решетки минералов*

1. Кубической сингонии,
2. Гексагональной и тетрагональной сингонии,
3. Ромбической и моноклинной сингонии,
4. Триклинной сингонии.

Таблица 2

**Перечень методов и аппаратного обеспечения  
лабораторно-технологических исследований  
с целью выбора оптимальной схемы обогащения**

Метод	Оборудование	Производительность
<b>1. Исследование вещественного состава</b>		
Химический анализ Гранулометрический анализ Подготовка к минералогическому анализу и минералогический анализ		Масса пробы до 10 кг
<b>2. Рудоподготовка</b>		
Дробление	<i>Дробилка крупного дробления</i> ДЩ 250×120	2,0
	Дробилка щековая среднего дробления ДЩ 180×100	0,15
	Дробилка щековая мелкого дробления ДГЩ 100 60	0,05 по классу - 1 мм
	Дробилка валковая ДВ 100×60	0,1
Измельчение	Измельчительный двустадийный комплекс с классификаторами	до 500 кг/час
Классификация	Вибрационный грохот ГВ-0,6 Поличастотный грохот для эффективного сухого разделения тонкозернистого материала «Utemet Skren»	100–500 кг/час до 3000 кг/час
<b>3. Методы переработки руд</b>		
Гравитационные	<i>Винтовые шлюзы</i> ВШ-250, ВШ-350, ВШ-750 <i>Винтовые сепараторы</i> ВС-250, ВС-500 <i>Концентрационные столы</i> СКЛ-2, 30КЦ, СКО-0,2 «Гетепі» (доводочный) <i>Отсадочные машины</i> ОМЛ-0,25, ОМСК	кг/час 100–750 100–900 100–600 68 50–100
Флотационные	Полный набор от лабораторных до полупромышленных флотомашин	до 100
Магнитные	Электромагнитный сепаратор 138-СТ <i>Сепаратор магнитный индукционно-роликовый (фрагмент ЭВС 28/29)</i>	50 100
Электрические	Высокоградиентный роторный ЭРЛ-2 со сменными роторами, процессы сухие и мокрые, Н – до 2,1 Тл Электрические сепараторы ЭС-3 Пластинчатый ЛЭСС	до 1000 до 100
Методы гидрометаллургической переработки	Модульный комплекс	до 100 кг/смена

**Количественные химические анализы (КХА),  
выполняемые в лабораториях БГЭ**

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<i>Физико-химические методы</i>		
<i>1. Горные породы:</i> силикатные, алюмосиликатные, карбонатные, слагающие их минералы, строительные материалы на основе гор- ных пород, почвы, донные отложения, грунты	SiO <sub>2</sub>	0,05-90
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1-75
	Fe <sub>3</sub> O <sub>3</sub> общ.	0,01-70
	FeO	0,05 и более
	TiO <sub>2</sub>	0,005-15
	CaO	0,1-60
	MgO	0,1-45
	MnO	0,001-40
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,004-40
	Na <sub>2</sub> O	0,05-10
	K <sub>2</sub> O	0,05-10
	S общ.	0,001 и более
	F	0,02-50
	CO <sub>2</sub>	0,1-47
	H <sub>2</sub> O	0,05-20
	П.п.п	3,0 и более
	Ba	0,01-0,3
	Be	0,0001-0,5
	B	0,0005-0,1
	V	0,0005-1
	Bi	1 · 10 <sup>-6</sup> -2,0
	Ga	0,0001-0,2
	Ge	5 · 10 <sup>-5</sup> -5 · 10 <sup>-2</sup>
	Au	3 · 10 <sup>-7</sup> -2 · 10 <sup>-3</sup>
	Y	0,001-1,0
	Cd	0,0002-20
	Co	0,0003-10
	La	0,01-1,0
	Li	0,0004-1,0
	Cu	0,0005-20
Ni	0,0005-10	
Nb	0,002-3,0	
Sn	0,0002-1,0	
Hg	3 · 10 <sup>-6</sup> -1,0 · 10 <sup>-4</sup>	
Rb	0,0005-0,5	
Pb	0,0005-20	
Se	1 · 10 <sup>-6</sup> -1,0 · 10 <sup>-2</sup>	
Ag	5 · 10 <sup>-6</sup> -2,0 · 10 <sup>-1</sup>	
Sc	0,0008-1,0	
Sr	0,01-1,0	

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
Кроме указанных определяемых компонентов дополнительно в горных породах определяются	Tl	$1 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$
	Te	0,0002–0,05
	Cr	0,001 и более
	Zn	0,0005–20
	Zr	0,001–1,0
	W	0,002–0,01
	In	$5 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$
	Mo	0,0001–0,05
	As	0,05–0,1
	$\Sigma$ РЗЭ+У	0,0003–5,0
	Ta	0,0001–10
Cs	0,0002–2,0	
Кроме указанных определяемых компонентов в почвах, донных отложениях, грунтах, дополнительно определяются	Гумус (орган. вещество)	2 и более
		мг/кг
	K <sub>2</sub> O (подвижная форма)	100 и более
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (подвижная форма)	15 и более
	Водородный показатель в солевой вытяжке из почв, ед. рН	4–7
	B (подвижная форма)	0,5 и более
	Mn (подвижная форма)	30 и более
	Cu (подвижная форма)	0,15 и более
	Mo (подвижная форма)	0,07 и более
	Co (подвижная форма)	0,2 и более
	Zn (подвижная форма)	1 и более
	Ca (обменный)	1 и более
	Mg обменный (подвижная форма)	0,2 и более
		%
2. Железные, алюминиевые, марганцевые, полиметаллические, золото и серебросодержащие руды, слагающие их минералы, продукты обогащения и переработки (концентраты, хвосты, отвалы, шлаки, золы, отходы горнорудного производства)	SiO <sub>2</sub>	0,05–80
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1–75
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	0,01–70
	FeO (закисное)	0,05 и более
	TiO <sub>2</sub>	0,02–15
	CaO	0,1–60
	MgO	0,1–45
	MnO	0,001–40
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,004–40
	Na <sub>2</sub> O	0,05–10
	K <sub>2</sub> O	0,05–10
	S общ.	0,001 и более
	F	0,02–50

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %	
Кроме указанных определяемых компонентов дополнительно в рудах определяются	CO <sub>2</sub>	0,01-47	
	H <sub>2</sub> O	0,05-20	
	П.п.п.	3,0 и более	
	Co	0,005-10	
	Cu	0,0005-20	
	Ni	0,003-10	
	Pb	0,02-20	
	Zn	0,0005-20	
	в железной руде	V	0,005-1,0
		Bi	0,0025-0,3
		Ge	$5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-2}$
		Cr	0,001 и более
		Zr	0,001-1,0
	в алюминиевой руде	Ga	0,0001-0,2
		Cd	0,0005-20
		Σ PЗЭ+Y	0,0003-5,0
	в марганцевой руде	Sc	0,001-1,0
		Bi	0,0025-0,01
		Cd	0,0005-20
	в полиметаллической руде	Bi	0,0002-2,0
		Ga	0,0001-0,2
		Ge	$5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-2}$
		Au	$3 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-3}$
		In	$2 \cdot 10^{-5}$ - $5,0 \cdot 10^{-3}$
		Cd	0,0005-20
	As	0,02-0,5	
	Hg	$3 \cdot 10^{-6}$ - $4,9 \cdot 10^{-3}$	
	Se	$1 \cdot 10^{-6}$ - $1,0 \cdot 10^{-1}$	
	Ag	$2 \cdot 10^{-5}$ - $2,0 \cdot 10^{-1}$	
	Sb	0,002-10	
	Tl	$2 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-3}$	
	Te	0,0002-0,05	
в золото- и серебро-содержащей руде	Bi	0,0025-0,01	
	Au	$3 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-3}$	
	Cd	0,0005-20	
	Li	0,0005-1,0	
	Rb	0,0005-0,5	
	Cs	0,0002-2,0	
	Ag	$5 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	
	Sb	0,02-10	

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<p><b>3. Воды питьевые, природные, сточные,</b> в том числе ливневые и снеговые</p> <p>Кроме указанных определяемых компонентов в питьевой воде дополнительно определяются</p> <p>Кроме указанных определяемых компонентов в сточных водах дополнительно определяются</p> <p>Кроме указанных определяемых компонентов в природных водах дополнительно определяются</p>		мг/дм <sup>3</sup>
	NH <sub>4</sub>	0,01-5,0
	Fe	0,003-0,1
	Mn	0,003-0,1
	Cu	0,0003-0,05
	NO <sub>3</sub>	0,1-10
	NO <sub>2</sub>	0,03-10
	Pb	0,001-0,05
	SO <sub>4</sub>	50-300
	Cl	10-250
	Zn	0,001 и выше
	Взвешенные вещества	5-500
	Сухой остаток	5-1000
	Al	0,04-0,56
	Be	5 · 10 <sup>-5</sup> -1 · 10 <sup>-3</sup>
	Mo	0,0025-1,0
	Ag	0,001-0,1
	Cl остаточный свободный	0,3 и более
	Cl остаточный связанный	0,3 и более
	Жесткость общая	1 и более
		мг/дм <sup>3</sup>
	Ni	0,001-0,05
	Hg	0,0002-0,05
	Cr	0,001-0,05
	Ca	0,5-100
	Co	0,02-100
	Li	0,01-100
	Mg	0,1-60
	Ni	0,02-100
	Hg	0,0002-0,05
	Rb	0,1-100
	Ag	0,1-100
	Cr общ.	0,1-100
	Cs	0,05-100
<p><b>4. Сухие остатки вод</b></p>		%
	Bi	0,0002-0,005
	Ga	0,0005-0,005
	Ge	0,0001-0,001
	In	0,0002-0,001
	Cd	0,0002-0,003
	Cu	0,001-0,02
	Sn	0,0002-0,001
	Pb	0,0005-0,01
	Ag	2 · 10 <sup>-6</sup> -1,5 · 10 <sup>-5</sup>
	Sb	0,0002-0,001
	Tl	1 · 10 <sup>-5</sup> -1 · 10 <sup>-3</sup>
	Te	0,002-0,005
	Zn	0,005-0,02

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
<b>5. Зола растений</b>	Ba	0,01-0,1
	B	0,005-0,02
	Mn	0,01-0,3
	Cu	0,02-0,05
	Mo	0,0003-0,0006
	Ni	0,001-0,005
	Pb	0,0005-0,01
	Ti	0,005-0,02
	Cr	0,0005-0,005
Zn	0,1-0,2	
<b>Физические методы</b>		
<b>1. Горные породы, руды, концентраты, слагающие их минералы, почвы, донные отложения, зола растений, торфа, углей<sup>1</sup></b>	Ag	$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-2}$
	Co	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-1}$
	Mo	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-1}$
	B, Re, V, W, La, Au, Cd, Nb, Sn, Ge, Y, In, Sc, Tl, Yb	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2}$
	Cu, Ni, Pb, Ti, Cr	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 1,0$
	Li, La, Zn	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-1}$
	Ba, Mn, Sr, Zn, Th, Hf	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10$
	As, Hg	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10$
	Ta, U, Ce	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$
	K	$n \cdot 1,0 - n \cdot 10$
	P	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10$
<b>2. Горные породы, минералы, руды, продукты их переработки, донные отложения, зола растений, торфа, углей</b>	Be	0,0001-0,3
	B	0,0005-0,1
	V	0,0003-0,3
	Bi	0,0003-0,1
	Ga	0,0001-0,03
	Hf	0,005-1
	Ge	0,0003-0,1
	In	0,0005-0,1
	Cu	0,0005-1
	Mo	0,0001-0,1
	Co	0,000-0,3
	Ni	0,0005-0,3
	Sn	0,0003-0,3
	Pb	0,0004-1
	Sc	0,0003-0,1
	Sr	0,003-1
	Ag	0,00001-0,03
Zn	0,003-1	
Zr	0,001-1	
F	0,005-1	
<b>3. Горные породы, минералы, руды, продукты их переработки, донные отложения, зола растений, торфа, углей<sup>2</sup></b>	W, Ge, Cd, B, Bi, Sn, Cu, Ti, Mn, Ag, Mo, V, Ni, Cr, Co, Zn, Pb, As	0,00001-3

Объект КХА	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, %
4. Горные породы, минералы, руды, продукты их переработки, донные отложения, почвы, зола растений, торфа, углей <sup>3</sup>	Bi	0,00002–0,01
	Sc	0,00005–0,01
	Cd	0,0001–0,01
	As	0,0005–0,01
	Hg	0,0003–0,01
	Sb	0,0003–0,01
	Tl	0,00003–0,01
	Zn	0,0003–0,01
5. Горные породы, минералы, руды, продукты их переработки, донные отложения, почвы, зола растений, торфа, углей	Y	0,0005–0,1
	La	0,003–0,1
	Sc	0,0005–0,1
6. Горные породы, минералы, руды, продукты их переработки, донные отложения	Hg	$2 \cdot 10^{-6}$ –0,01

<sup>1</sup> Анализ выполняется эмиссионно-спектральным методом по V категории точности (по ОСТ 41-08-212-82).

<sup>2</sup> Определение 18 элементов из одной навески.

<sup>3</sup> Определение 9 компонентов из одной навески из камерных электродов.

#### Подготовка проб для анализа

№ п/п	Наименование работ	Исходная крупность материала в мм	Конечная крупность материала в мм
1	Сушка		
2	Дробление	20	1
		70	1
		70	1
3	Квартовка	1–2	1–2
4	Истирание (измельчение)	1–2	–0,071

## СОДЕРЖАНИЕ

От редакторов. Э.К.Буренков, А.А.Кременецкий ..... 3

### Разработка методик анализа

<i>Д.З.Журавлев, С.Ю.Соколов, В.И.Богатов.</i> Методики ICP-анализа, используемые в ИМГРЭ.....	5
<i>Р.Л.Баринский.</i> Определение примесных элементов в почвах, донных осадках и горных породах силикатного состава рентгенофлуоресцентным методом.....	19
<i>И.М.Куликова, Р.Л.Баринский.</i> Микрозондовый анализ минералов.....	24
<i>Р.А.Хасанов, Ф.М.Булатов, А.В.Корнилов, В.М.Гонюх, А.Ф.Шамсеев, Е.Н.Шляпкина.</i> Исследование процессов, протекающих в монтмориллонитовой составляющей глинистого сырья при его механоактивации, методами ДТА, ЯГР и ИК-спектроскопии.....	37
<i>В.П.Букарь, Н.А.Павлов, Е.Г.Теплова.</i> Атомно-эмиссионный спектральный анализ редких элементов.....	44
<i>Т.А.Ясныгина, С.В.Рассказов, М.Е.Маркова, А.В.Иванов, Е.И.Демонтерова.</i> Определение микроэлементов методом ICP-MS с применением микроволнового кислотного разложения в вулканических породах основного и среднего состава.....	48
<i>Е.И.Демонтерова, М.Н.Масловская.</i> Хроматографическое выделение стронция в образцах с высокими Rb/Sr отношениями для масс-спектрометрического анализа.....	56
<i>Е.П.Серебрянский.</i> Оценка микроэлементного статуса человека методом ИПС-АЭС.....	61
<i>Н.Н.Брюханова, И.С.Ломоносов, В.Л.Таусон, Ю.П.Трошин, Т.Е.Афоница, В.И.Ложкин, Г.П.Сандиминова, К.Е.Кузнецов.</i> Усовершенствованная методика определения микроэлементов в нефтях (первые данные о микроэлементном составе нефти оз. Байкал)...	68

### Метрология и стандартные образцы сравнения

<i>Р.Таращкявичус, Р.Зинкуте.</i> Совершенствование методик атомно-эмиссионного спектрального и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (обмен результатами опытных образцов).....	76
<i>Т.З.Лыгина, В.В.Власов, Н.И.Наумкина, С.А.Волкова, Л.В.Халепп.</i> Некоторые вопросы разработки и аттестации стандартных образцов состава нерудного минерального сырья.....	88

<i>Н.С.Горская, Б.В.Фунтиков.</i> Проблемы изготовления, переаттестации и применения стандартных образцов.....	99
<i>В.Е.Ерохин, Н.Ф.Тихонова, Е.Д.Сынгаевский, С.Н.Петрова, А.П.Глухов.</i> Опыт применения и аттестации стандартных образцов изотопного состава углерода, кислорода и серы.....	104
<i>В.А.Пономарчук, В.И.Сотников, Ю.Н.Лебедев, В.Ю.Киселева.</i> Лимитирующие прецизионность факторы в $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$ геохронологическом анализе рудных месторождений (на примере Шахтаминского Си-Мо месторождения, Восточное Забайкалье).....	113
<i>М.А.Садигов.</i> Метрологические аспекты геохимических исследований.....	128

**Применение изотопных методов анализа  
в геохимических исследованиях**

<i>В.И.Лезин, И.И.Степанов.</i> Геохронологическая оценка золоторудных месторождений Агинское и Золотое, Центральная Камчатка.....	140
<i>С.Г.Кряжев, А.П.Глухов, О.В.Русинова, С.В.Кузнецова.</i> Изотопно-геохимический режим формирования золото-кварцевого месторождения Советское.....	154
<i>Й.Мажейка, В.Варейкис, А.Гудялис.</i> Оценка современного и голоценового озерного осадконакопления радиоизотопными методами.....	165
<i>В.Л.Бочаров, Ю.М.Зинюков.</i> Изотопный анализ подземных вод в эколого-геохимических исследованиях территорий с интенсивной техногенной нагрузкой.....	178
<i>В.П.Самодуров, А.И.Ратько, П.Ф.Хач-Али, Дж. Бейкер, А.В.Пушкарев, Г.Д.Коваленко.</i> Метод тритиевой метки в геохимии и минералогии.....	187

**Применение аналитических результатов  
при геохимических работах**

<i>А.А.Волох, Р.Л.Баринский, Д.З.Журавлев, Г.Г.Лебедева, Ю.М.Серов.</i> Аналитическое обеспечение атмогеохимических работ.....	196
<i>Б.А.Колотов.</i> Проблемы аналитического комплекса работ при картировании (на примере геохимического картирования).....	207
<i>Б.А.Колотов, С.Н.Волков, Л.И.Кашина.</i> Эффективность использования полевых лабораторий и приборов для картировочных и съемочных работ в условиях России.....	225
<i>К.В.Блинов, А.Г.Марченко, С.П.Сергеев.</i> Применение модифицированного метода диффузионного извлечения элементов с плазменным масс-спектрометрическим анализом для выявления платинометальной минерализации на Кольском полуострове.....	232

<i>Б.Ф.Горбачев, А.В.Корнилов, В.М.Гонюх, Ф.М.Булатов, В.В.Власов, Е.Н.Шляпкина.</i> Термоаналитические, рентгенографические и гаммарезонансные исследования известковистых глин с целью оптимизации обжига изделий на их основе.....	242
<i>Е.Н.Шляпкина, И.В.Дьячков, А.М.Губайдуллина.</i> Технологическая типизация болотных руд по результатам термоаналитических исследований.....	250
<i>Т.А.БарaboшкИна, А.А.Лошкарева, И.П.Гаврилова, В.В.Ермаков, К.П.Куценогий, Г.А.Ковальская, Т.И.Савченко, Н.С.Сафронова, О.В.Чанкина, Е.А.Карпова, Н.С.Петрунина.</i> Ландшафтно-геохимическое картирование междуречья Качи и Бодрака.....	257
<i>Е.Н.Пермяков, М.В.Эйриш.</i> Кристаллохимические разновидности монтмориллонита (по данным Мессбауэровской спектроскопии).....	269
<i>А.А.Волох, Е.П.Янин.</i> Использование термического атомно-абсорбционного анализа для оценки техногенных аномалий в реках.....	279
<i>Ю.В.Алехин, Н.В.Ковальская, Э.И.Минубаева.</i> Применение методики осаждения ртути на клиноптилолите при экспериментальных исследованиях диффузионной и фильтрационной миграции ее подвижных форм через юрские суглинки.....	289
<i>В.З.Фурсов.</i> Определение эффективной энергии связи ртути с горными породами.....	303
<i>В.З.Фурсов, В.П.Радзин.</i> Высокочувствительный анализ валовой и видовой ртути в горных породах и почвах.....	313
<i>Н.С.Сафронова, Г.Н.Мазо, Н.А.Титаева, Е.С.Шепелева.</i> Возможности методов атомной спектроскопии для анализа эколого-геохимических объектов.....	325
<i>Ю.В.Виленкина, Н.П.Гангнус, Н.А.Маршак.</i> Изотопно-геохимический мониторинг в зонах воздействия нефтедобывающих комплексов (на примере Краснодарского края).....	337
<i>Е.Ю.Савушкина.</i> Изотопно-геохимические исследования подземных вод юго-востока Московской области.....	350
 <i>ИМГРЭ – лабораторно-аналитический центр геологической службы России по обеспечению региональных и поисковых геохимических работ</i>	
<i>А.А.Кременецкий, С.Ю.Пукарев</i> .....	361

---

## **ПРИКЛАДНАЯ ГЕОХИМИЯ**

**Выпуск 4. Аналитические исследования**

**Сборник статей**

Утверждено к печати Институтом минералогии,  
геохимии и кристаллохимии редких элементов

Ответственный за выпуск: Т.И.Нефелова

Подписано к печати 20 мая 2003 г. Формат 60×90 1/16.  
Уч.-изд. л. 24,7. Тираж 300. Заказ 5–2003.

Компьютерная верстка: И.И.Хрусталева

Полиграфическая база ИМГРЭ

# ПРИКЛАДНАЯ ГЕОХИМИЯ



**ИМГРЭ** издает новую серию тематических сборников под названием «Прикладная геохимия» (на русском и английском яз.). Сборники будут выходить ежегодно и отражать достижения различных направлений геохимических исследований.

**Выпуск 1.** Геохимическое картирование (2000 г.)

**Выпуск 2.** Экологическая геохимия (2001 г.)

**Выпуск 3.** Прогноз и поиски (2002 г.)

**Выпуск 4.** Аналитические исследования (2003 г.)

**Выпуск 5.** Компьютерные технологии (2004 г.)

**Выпуск 6.** Геохимические прогнозно-поисковые полигоны (Карелия, Урал, Вост. Саян, Хабаровский край, Вост. Забайкалье) (2005 г.)

**Выпуск 7.** Геохимия шельфа (2006 г.)

**Выпуск 8.** Радиогеохимия (2007 г.)

Учитывая ограниченный тираж выпусков целесообразно заранее оформить заказы на их получения.

Заказы направлять по адресу:

121357, Москва, ул. Вересаева, д.15, ИМГРЭ,  
редакционно-издательский отдел.

Тел. 443-99-14

Факс (095) 443-90-43

E-mail: [imgre@imgre.iitp.ru](mailto:imgre@imgre.iitp.ru)