

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Геологический факультет



НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

***ЛОМОНОСОВСКИЕ
ЧТЕНИЯ***

СЕКЦИЯ ГЕОЛОГИИ

***Подсекция
геохимии***

Руководитель – зав. кафедрой, профессор Борисов М.В.

СБОРНИК
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Москва
2021

Содержание:

1. Биогеохимические особенности воздействия разных типов нефти на растительные культуры И.Ю. Николаева, А.Г. Калмыков, М.Е. Тарнопольская, А.Ю. Бычков	2
2. Гидрохимическая характеристика водохранилищ Волго-Балтийской системы О.А. Липатникова, Т.Н. Лубкова	5
3. Закономерности распределения микроэлементов и органического вещества в водных объектах с различными геохимическими обстановками Е.А. Хвостикова, Ю.В. Алехин	9
4. Определение общей и сульфатной серы в горных породах с использованием портативных рентгенофлуоресцентных анализаторов и экстракционных методов Т.Н. Лубкова, О.Р. Филатова, И.В. Балыкова, Д.А. Яблонская, О.А. Липатникова	12
5. Редкоземельные элементы в рудах и метасоматитах месторождения Песчанка И.А. Калько, Г.Т. Джеджея, Ю.Н. Николаев, И.Ю. Николаева	18

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ РАЗНЫХ ТИПОВ НЕФТИ НА РАСТИТЕЛЬНЫЕ КУЛЬТУРЫ

И.Ю. Николаева, А.Г. Калмыков, М.Е. Тарнопольская, А.Ю. Бычков

В последние годы все большие объемы в добыче углеводородов принадлежит доле нетрадиционного сырья, в частности, сланцевой нефти. Этот вид сырья имеет существенные отличия от традиционной нефти, в частности, большим содержанием сложных полиароматических соединений [3]. В связи с этим возникает задача сопоставления биологического воздействия разливов нового сырья в сопоставлении с традиционной нефтью.

Целью работы являлось сравнение влияния сланцевых нефтей и традиционной на развитие садовых культур и определение накопления микроэлементов в растениях при воздействии нефтяного загрязнения. Объект исследования - 2 образца нетрадиционной нефти: «Нефть 2» из карбонатного коллектора (США) и «Нефть 4» сланцевая нефть баженовской свиты Приобского месторождения; 1 образец традиционной нефти баженовской свиты Приобского месторождения. В качестве садовых культур для исследования воздействия сланцевых нефтей были выбраны брокколи, горох и овес. Для сравнения в каждой серии были подготовлены одинаковые горшки, в которые помещали 300 ± 1 г специально подготовленной почвы с удобрениями, отобраны одинаковые по внешним признакам семена. Для достижения необходимой для распыления вязкости к добавляемой массе нефти добавлялось 50 г гексана. На подготовленную для посадки семян землю нефть распылялась из пульверизатора равномерно по поверхности и выдерживалась 2 суток, чтобы земля пропиталась, а гексан испарился, после чего осуществляли посев. В экспериментах по проращиванию брокколи количество посаженных семян на 300 г земли составляло 100 штук, в случае гороха количество семян равно 45 а в случае овса - 49. Выбор количества обусловлен размером горшка и размером семян, что позволило бы взошедшим росткам беспрепятственно развиваться. Брокколи были собраны на 10 день после посева, гороху и овсу необходимо большее время для прорастания, сбор был выполнен через 14 и 21 день соответственно. Количественно всхожесть оценивалась по количеству ростков, также было проведено взвешивание собранных растений.

Для определения накопления микроэлементов в растениях при воздействии нефтяного загрязнения был проведен анализ растений методом ICP-MS. Срезанные растения высушивались, после чего бралась навеска 100 мг (или меньше в случае недостаточного количества пробы). Далее навеска помещалась в пробирку, заливалась 5 мл концентрированной HNO_3 и помещалась под лампу до полного разложения. Полученный раствор подготавливался и измерялся на микроэлементы методом ICP-MS.

Микроэлементный состав нефти также проводился методом ICP-MS. Навеска 1,5 мл нефти помещалась в кварцевую пробирку и ступенчато нагревалась в трубчатой печи до температуры 550°C до полного озоления органики. Затем пробирки заливались 5 мл 3% HNO₃. Полученный раствор подготавливался и измерялся на приборе Element-2. Особенности методики измерения подробно изложены в работе [1]. Содержание микроэлементов в сланцевой нефти из карбонатного коллектора (нефть 2) и традиционной нефти (ТН) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание основных микроэлементов в образцах нефти

мкг/кг	Sr	Mo	Cd	Sn	Ba	W	Tl	Pb	Bi
нефть2	4,2	30	0,58	122	3,8	1,4	0,33	53	2,0
ТН	5,4	4,1	0,43	16	33	0,35	0,013	20	0,88

мкг/кг	U	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As
нефть2	0,86	1822	3,3	12	22	2959	24	32	1,2
ТН	0,63	1528	5,0	5,3	4,2	419	56	215	0,62

Содержание микроэлементов в почве специально не изучалось, но сопоставление возможной добавки микроэлементов с внесенной нефтью является несущественной по сравнению со средними содержаниями их в почвах [2]. Для ванадия добавка максимальна и не превышает 10% при максимальном внесении нефти. Следовательно, влияние микроэлементов является опосредованным и их накопление в биомассе определяется физиологическим воздействием углеводов.

Для оценки физиологического воздействия нефти можно использовать всхожесть. При количестве нефти в земле, не превышающем 0,5 мас. %, всхожесть брокколи можно считать одинаковой, несмотря на незначительную задержку появления ростков при низких концентрациях нефти по сравнению с контрольным экспериментом. В то же время в почве, содержащей 4,5% нефти, ростки появились только на 4-й день, а в почве с 20% нефти – на 6-й. В дальнейшем развитие растений и рост брокколи в контрольном эксперименте и в почве с 0,12% и 0,45% проходил достаточно интенсивно. Полного вырастания растения достигли на 7-8-й день. В почве со средним загрязнением полноценные брокколи появились только на 9-й день, а динамика дальнейшего роста была медленной. В случае критического разлива растения со сформировавшимися и раскрывшимися листьями появились только на 11-й день и исчислялись первыми единицами. В случае всех культур традиционная нефть баженновской свиты оказалась более вредоносной для растений, количественно всхожесть после разлива сланцевой нефти существенно выше.

Поглощение микроэлементов растениями имеет общие черты, вероятно, связанные с физиологическими способностями растений. На графике зависимости концентрации микроэлемента в растении относительно количества внесенной нефти во всех случаях наблюдается сходная закономерность, показанная на рис. 1. При нормальном росте растения поглощение элемента из почвы не зависит от количества внесенной нефти, метаболизм не нарушен (I). При превышении определенного уровня происходит нарушение метаболизма, что приводит к увеличению поглощения элемента из почвы (II). Дальнейшее повышение количества нефти в почве вызывает снижение физиологических функций растения, что выражается в уменьшении поглощения элементов из почвы (III). Для разных элементов эти положения этих областей зависят от культуры и концентрации нефти.

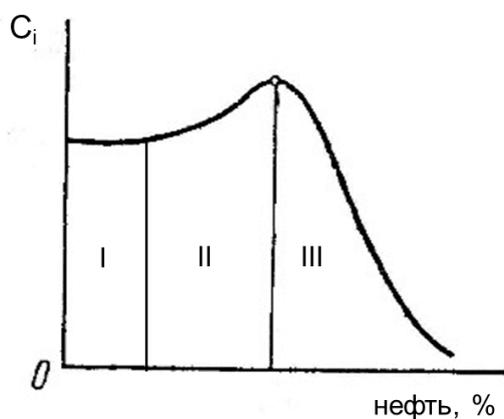


Рис.1. Характер зависимости содержания микроэлемента в биомассе растений от количества внесенной нефти.

Результаты исследования показали, что сланцевые нефти меньше препятствуют всхожести семян различных культур по сравнению с традиционной нефтью Приобского месторождения из баженовской свиты.

Литература

1. Бычкова Я.В., Сеницын М.Ю., Петренко Д.Б., Николаева И.Ю., Бугаев И.А., Бычков А.Ю. Методические особенности многоэлементного анализа горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология, 2016, № 6, с. 56-63.
2. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. - М.: Мир, 1989. - 243 с.
3. Popov E., Kalmykov A., Cheremisin A., Bychkov A., Bondarenko T., Morozov N., Karpov I. Laboratory investigations of hydrous pyrolysis as ternary enhanced oil recovery method for Bazhenov formation // Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 156, p. 852-857.

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДОХРАНИЛИЩ ВОЛГО-БАЛТИЙСКОЙ СИСТЕМЫ

О.А. Липатникова, Т.Н. Лубкова

Волго-Балтийский водный путь — система каналов, рек и озёр на северо-западе РФ, соединяющая бассейны Каспийского и Балтийского морей. Проходит через Рыбинское водохранилище, р. Шексна, Белое озеро, р. Ковжа, Мариинский канал, р. Вытегра, Онежский канал, Онежское озеро, р. Свирь, Ладожское озеро и р. Нева.

В нашей работе рассмотрена гидрохимическая характеристика участка Волго-Балтийской системы от Рыбинского водохранилища до Онежского озера.

Пробы воды отбирали из поверхностного горизонта с борта маломерной яхты «Гея» в рамках проекта «Geya Sailing Science» в июле 2018 г. Непосредственно на судне определяли температуру воды, рН, электропроводность; проводили фильтрование аликвоты проб через стерильные фильтрующие насадки из ацетата целлюлозы с диаметром пор 0,45 мкм и консервацию фильтрата HNO_3 (ос.ч.) до рН <2 для последующей оценки содержания главных катионов и микроэлементов.

Содержание главных катионов (Ca, Mg, Na, K) и микроэлементов (Al, Ti, Sr, Ba, Rb, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) анализировали методом ИСП–МС в Отделе научно–производственных аналитических работ ФГБУ ИМГРЭ на масс-спектрометре ELAN–6100. Анионный состав определяли на кафедре геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Содержание хлорид-ионов и гидрокарбонат-ионов оценивали методами объемного титрования, нитрат-ионов – методом потенциометрии, сульфат-ионов – рентгенофлуоресцентным анализом с предварительным концентрированием аликвоты по методу «высушенной капли».

При систематизации результатов в соответствии с географической привязкой к водным объектам все проанализированные образцы были разделены на 4 группы: 1) Рыбинское водохранилище; 2) Шекснинское водохранилище, включая оз. Белое; 3) водохранилища Волго-Балтийского канала – Вытегорское и Белоусовское; 4) Онежское озеро.

Для исследованных объектов характерно в целом закономерное уменьшение минерализации (от 180 до 40 мг/л) при движении от Рыбинского водохранилища к Онежскому озеру. Рост содержания растворимых солей и величины рН наблюдается в водах Белоусовского и Вытегорского водохранилищ Волго-Балтийского канала. Воды Онежского озера имеют наименьшую минерализацию (40–48 мг/л) и более кислые значения рН (6,2–6,7 ед.).

Обобщенные формулы Курлова, характеризующие состав вод изученных объектов, приведены в табл. 1. Сопоставление полученных нами аналитических данных с

опубликованными показывает устойчивость ионного состава поверхностных вод за многолетний период.

Таблица 1. Обобщенные формулы Курлова для поверхностных вод объектов исследования

Объект	Формула Курлова	
	по данным авторов	по литературным данным
Рыбинское вдхр.	$M_{0,16} \frac{Ca\ 64\ Mg\ 28\ Na\ 6\ K\ 2}{HCO_3\ 80\ SO_4\ 13\ Cl\ 7}$ pH 7,1	$M_{0,17} \frac{Ca\ 65\ Mg\ 28\ Na\ 6\ K\ 1}{HCO_3\ 82\ SO_4\ 14\ Cl\ 4}$ [6]
Шекснинское вдхр.	$M_{0,11} \frac{Ca\ 63\ Mg\ 31\ Na\ 4\ K\ 1}{HCO_3\ 76\ SO_4\ 17\ Cl\ 7}$ pH 6,7	$M_{0,12} \frac{Ca\ 61\ Mg\ 32\ Na+K\ 7}{HCO_3\ 76\ SO_4\ 16\ Cl\ 8}$ [5]
Вытегорское и Белоусовское вдхр.	$M_{0,18} \frac{Ca\ 69\ Mg\ 26\ Na\ 4\ K\ 1}{HCO_3\ 93\ Cl\ 4\ SO_4\ 3}$ pH 7,1	–
Онежское озеро	$M_{0,044} \frac{Ca\ 49\ Mg\ 30\ Na\ 17\ K\ 4}{HCO_3\ 62\ SO_4\ 19\ Cl\ 19}$ pH 6,5	$M_{0,045} \frac{Ca\ 47\ Mg\ 34\ Na\ 16\ K\ 3}{HCO_3\ 68\ SO_4\ 13\ Cl\ 11\ A_{орг}\ 8}$ [4]

Анализ микроэлементного состава показал, что содержание растворенных форм большинства потенциальных загрязнителей ниже ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения [3].

Концентрация Cu превышает ПДК в воде всех изученных объектов, однако отметим, что утвержденное нормативное значение (1 мкг/л) ниже, чем среднее содержание растворенной меди в реках мира (1,48 мкг/л, согласно [7]). Аналогичная ситуация наблюдается при нормировании содержания Mn в водах водных объектов рыбохозяйственного значения – ПДК элемента составляет 10 мг/л при среднем содержании 34 мкг/л. В исследованных водах содержание Mn варьирует в диапазоне 1–43 мкг/л.

Содержание растворенных форм Fe до 3 раз превышает ПДК в водах Рыбинского, Шекснинского, Вытегорского и Белоусовского водохранилищ, локально – в водах Онежского озера. Вместе с тем полученные оценки содержания железа ординарные для водоемов лесной зоны, сток которых формируется на залесенных и заболоченных водосборах с преобладанием оподзоленных и торфянистых почв [5]. Для Шекснинского водохранилища также характерно повышенное относительно других объектов и ПДК содержание растворенных форм Al.

Содержание Zn превышает ПДК (до 2 раз) в единичных точках опробования, что может быть связано с локальными источниками загрязнения. Максимальные значения концентрации установлены в районе г. Череповец.

Содержание ряда микроэлементов в водах изученных объектов (за исключением Вытегорского и Белоусовского водохранилищ) определяли и ранее. В связи с этим проведено сопоставление данных, полученных нами, с уже опубликованными.

В конце 1980-х гг. появилась первая информация о содержании растворенных форм Cu (4–8 мкг/л), Zn (16–70 мкг/л) и Pb (3–4 мкг/л) в водах Рыбинского водохранилища [1]. В 2009–2010 гг. превышение ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения наблюдалось по Cu, Mn, Fe и Zn [2]. По полученным данным за 2018 г. содержания этих же четырех элементов в водах Рыбинского водохранилища также превышает ПДК.

В работе [5] на основании многолетних наблюдений (1994–2000 гг.) приведено содержание Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd в воде Шекснинского водохранилища. И ранее, и в настоящее время содержание растворенных форм Pb и Cd не превышает ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Концентрация Fe преимущественно составляла 200–320 мкг/л (в среднем 270 мкг/л), Mn – 5–41 мкг/л (в среднем 14 мкг/л), Zn – 5–19 мкг/л (в среднем 9 мкг/л), т.е. находилась на том же уровне, что и сейчас. Лишь содержание Cu по результатам опробования летом 2018 г. снизилось в среднем в 4–6 раз по сравнению с периодом 1994–2000 гг., когда оно варьировало в диапазоне 1–13 мкг/л (в среднем 6 мкг/л).

Согласно данным [4], концентрация тяжелых металлов в воде Онежского озера изменялась в пределах (мкг/л): 1–15 для Zn, 1–5 для Cu, <1 для Pb и Ni, <0,1 для Cd. Максимальное содержание наблюдалось в вершинных частях губ, подверженных антропогенному воздействию. Полученные нами данные находятся в тех же диапазонах.

Литература

1. Гапеева М.В. Биогеохимическое распределение тяжелых металлов в экосистеме Рыбинского водохранилища // Сб. науч. тр. ИБВВ имени И.Д. Папанина РАН. 1993. Вып. 67 (70). С. 42–49.
2. Григорьева И.Л., Лупанова И.А., Нечаева Е.А., Романов С.Н. Пространственно-временная изменчивость показателей химического состава воды Угличского и Рыбинского водохранилищ // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов: в 4-х т. Т. 2: Химический состав и качество воды. Пермь, 2011. С. 41–46.
3. Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 № 552. Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <http://docs.cntd.ru>, дата обращения 22.12.2020.

4. Сабылина А.В., Лозовик П.А., Зобков М.Б. Химический состав воды Онежского озера и его притоков // Водные ресурсы. 2010. Т. 37, № 6. С. 717–729.
5. Современное состояние экосистемы Шекснинского водохранилища. Ярославль, 2002. 366 с.
6. Структура и функционирование экосистемы Рыбинского водохранилища в начале XXI века/ Под ред. В.И. Лазарева; ИБВВ имени И.Д. Папанина РАН. М.: РАН, 2018. 456 с.
7. Gaillardet Y., Viers Y., Dupre B. Trace elements in river water. Ch. 7.7 // Treatise on Geochemistry: Second Edition. H.D. Holland., K.K. Turekian. Elsevier Ltd. 2014. Vol. 7. P. 195–235.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ГЕОХИМИЧЕСКИМИ ОБСТАНОВКАМИ

Е.А. Хвостикова, Ю.В. Алехин

Химический состав водных объектов дает неоценимую информацию о биогеохимическом цикле макро- и микроэлементов, являясь свидетелем процессов, которые контролируют поведение элементов на поверхности земли: химической и физической эрозии, образования вторичных фаз, адсорбции и соосаждения. Такой подход требует всесторонних исследований рек или водосборов, происходящих из нетронутой окружающей среды с различным составом коренных пород, гидрологией, климатом и растительностью [2, 3].

Основной задачей данной работы являлось определение роли тонкодисперсной взвешенной фракции в формировании закономерностей распределения микроэлементов в континентальных водных объектах (реках, озерах, водохранилищах) с различными геохимическими обстановками в фильтрационном процессе. Для решения поставленной задачи были выбраны четыре водных объекта с различным уровнем биологической продуктивности (трофности), который оказывает значительное влияние на состояние ионов металлов в пресных поверхностных водах. Озеро Ершевик (Владимирская область) рассматривалось как эвтрофный водоем, Верхневолжское водохранилище (Тверская область) – как мезотрофный, река Сказдон (республика Северная Осетия-Алания) – как олиготрофный водоем, озеро Игнатково (Владимирская область) как дистрофный водоем. Основное внимание при изучении объектов уделялось микроэлементам.

Формы нахождения микроэлементов и органического вещества в природной воде определялись методом непрерывной фильтрации. В отличие от метода каскадной фильтрации, в котором фильтрация происходит через систему мембран с последовательно уменьшающимся диаметром пор, метод непрерывной фильтрации заключается в фильтрации водной пробы через одну мембрану, а образующийся на ней тонковзвешенный гель-слой играет роль динамической мембраны.

Фильтрационная часть эксперимента заключается в предварительной фильтрации проб природных вод через мембрану 3 мкм для отсека грубовзвешенной фракции, затем природная вода непрерывно пропускается через мембрану 0,45 мкм. Оседающие на мембране мелкодисперсные частицы участвуют в дифференциации микроэлементов, тем самым позволяя изучать их закономерности распределения в коллоидной фракции посредством анализа фильтратов. Фракция 3 - 0,45 мкм считается при этом тонковзвешенной, меньше 0,45 мкм – коллоидной и истинно-растворенной.

Общее содержание металлов в фильтрах и пробах природных вод определяли методом ИСП-МС. Содержание нелетучего органического углерода проводились на автоматическом анализаторе ТОС-Vсph.

Все микроэлементы по отношению к фракции взвешенной размерности в природной воде изучаемых объектов можно разделить на 2 группы: (1) не меняющие концентрации по мере фильтрации и частично связанные со взвешенной фракцией и (2) элементы, значительно связанные со взвешенной фракцией. В зависимости от объекта исследования разные элементы входят в разные группы, однако есть и общие закономерности. Так, железо во всех четырех объектах исследования преимущественно мигрирует во взвешенной фракции (>50% во взвеси). Помимо железа, для эвтрофного озера Ершевик преимущественно во взвешенной фракции присутствуют V, Co, Pb, Y, Zr (>50%), частично связаны со взвешенной фракцией, то есть преимущественно представлены в коллоидной фракции и истинно-растворенной форме - Mo, Cr, U (20-50%); для мезотрофного Верхневолжского водохранилища во взвешенной фракции присутствуют V, Co, Pb, Y, Mo, частично с ней связаны - Cr, Y, U, Zr. Для дистрофного озера Игнатково преимущественно во взвешенной фракции присутствуют Mo, Co, Pb, частично связаны со взвешенной фракцией - Cr, Y, V, Zr; для реки Сказдон преимущественно во взвешенной фракции присутствуют V, Pb, Y, Co, частично связаны со взвешенной фракцией - Cr, U; такие элементы, как Mo, Co, Zr в этом объекте не связаны со взвесью в значимых количествах.

Сравнивая долю элементов в различных фракциях в ряду эвтрофный водоем – мезотрофный водоем – олиготрофный водоем – дистрофный водоем, можно отметить, что доля элементов во взвешенной фракции имеет тенденцию уменьшаться (рис.1).

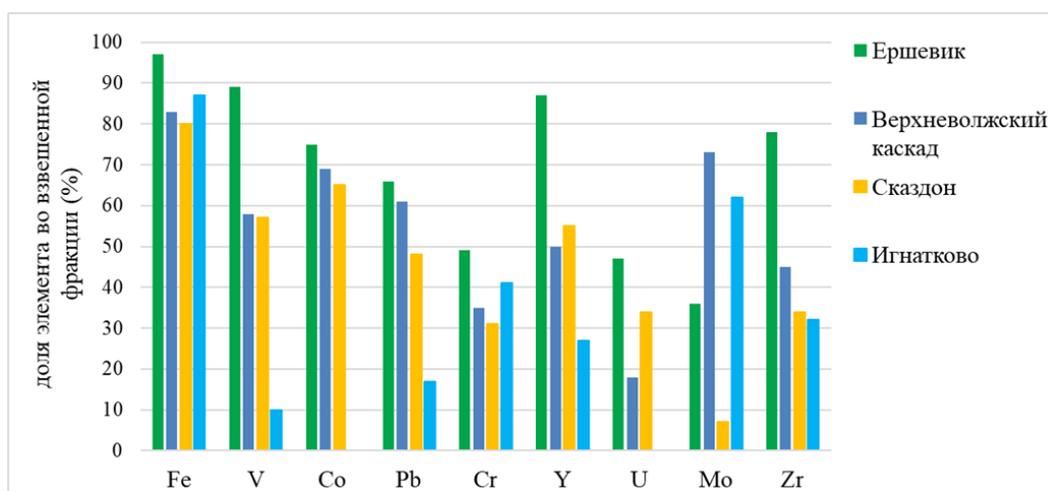


Рис. 1. Доля элементов во взвешенной фракции для изучаемых объектов.

Также, метод непрерывной фильтрации позволяет выделить определенные закономерности для элементов во фракциях коллоидной размерности. Так, V, Mo, Co, Pb, Cr, Y, U, Zr в зависимости от объекта в различной степени адсорбционно связаны с коллоидным

железом, на что указывает их корреляция в фильтратах водных проб. В мезотрофном Верхневолжском водохранилище совместно мигрируют и проявляют тесную связь в фильтратах железо и титан, а также железо и легкие РЗЭ, совместная миграция характерна также для Pb, U, V, Y. В озере Ершевик совместно мигрируют Fe, Pb, U; в озере Игнатково - Fe, Pb, V, Co, Y. Для реки Сказдон характерна совместная миграция Pb и U. Такие элементы, как B, Li, Rb не меняют концентрации по мере фильтрации ни для одного объекта, что, вероятно, говорит о том, что эти элементы присутствуют в виде истинно-растворенных частиц. Для озера Игнатково данные, полученные методом непрерывной фильтрации, хорошо коррелируют с данными по каскадной фильтрации [1]. Для мезотрофного Верхневолжского водохранилища данные по непрерывной фильтрации коррелируют с данными водоемов схожей трофности в пределах Северной Карелии [2].

Литература

1. Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны (на примере Северной Карелии и Владимирской Мещёры) диссертация кандидата геолого-минералогических наук 25.00.09 // Ильина Светлана Михайловна. МГУ, Москва, 2011, 186 с.
2. Pokrovsky, O.S., Schott, J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia) // *Chemical Geology*, 2002, V. 190, P. 141–179.
3. Pokrovsky O.S., Schott J., Dupre B. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, V. 70, P. 3239–3260.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРТАТИВНЫХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ И ЭКСТРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ

Т.Н. Лубкова, О.Р. Филатова, И.В. Балыкова, Д.А. Яблонская, О.А. Липатникова

Определение форм нахождения серы в геологических образцах является востребованной задачей при поисково-оценочных работах, разведке месторождений полезных ископаемых, оценке воздействия на окружающую среду. Наибольший интерес и практическую значимость представляет определение общего содержания серы, серы сульфатной и серы сульфидной, а также ее водорастворимых форм. Информация о формах нахождения серы необходима при расчетах кислотно-основного баланса геологических материалов на основе геохимического АВА-теста, оценки остаточного количества сульфидов в отвалах горных выработок, контроля состава дренажных вод в районах сульфидсодержащих месторождений.

Традиционно большая часть методов определения общего содержания серы основана на окислении и переводе всей серы в растворимый сульфат щелочным сплавлением, спеканием или кислотным разложением с последующим осаждением серы в виде сульфата бария и весовым окончанием [1, 3, 6, 7]. Нижний предел обнаружения серы гравиметрическим методом, в зависимости от методики, варьирует от 0,05% [11] до 0,5% [3], верхний – достигает 45-50% [3, 11]. Наряду с весовым окончанием для определения валового содержания серы применяют титриметрический (в диапазоне 0,5-0,45% серы, [3]) и турбидиметрический (в диапазоне 0,08-0,5% серы, [5]) методы. Определение содержания сульфатной серы основано на извлечении серы сульфатов обработкой навески анализируемого материала соляной кислотой [1, 6], растворами карбоната или гидроксида натрия [8, 9] с последующим осаждением серы в виде сульфата бария и весовым окончанием. Для извлечения сульфатов также могут использоваться карбонат аммония (применяется для удаления сульфатной серы из активных масс лома свинцовых аккумуляторов), гидроксид или карбонат калия [4]. Как и при определении общей серы, возможно использовать титриметрический и турбидиметрический методы в качестве аналитического окончания. Содержание сульфидной серы обычно рассчитывают по разнице между общим содержанием серы и содержанием сульфатной серы.

В последние годы при анализе серы широкое распространение получили методы ИК-спектроскопии (детектирование содержания газообразных оксидов серы после сжигания образца в индукционной печи в токе кислорода), позволяющие экспрессно определять

содержание элемента в широком диапазоне (от 0,01 до 45%, [3]). В этом случае используется прямое определение общей и сульфидной серы (в остатке после экстрагирования), а содержание сульфатной серы, наоборот, оценивается по их разнице.

Методы рентгенофлуоресцентного анализа ограниченно используются при определении серы в горных породах, хотя существуют аттестованные методики измерений высоких содержаний серы в рудах и продуктах их переработки и обогащения, в комплексе с другими элементами руд (например, [10]).

При этом широкое распространение рентгенофлуоресцентный анализ получил при определении серы в нефти и нефтепродуктах [2]. В связи с развитием аппаратной базы требованиям, предъявляемым к оборудованию, в целом удовлетворяют не только стационарные, но и портативные энергодисперсионные спектрометры, которые в настоящее время активно используются в различных отраслях геологии.

Современные портативные спектрометры снабжены рентгеновскими трубками мощностью до 4-5 кВт, высокопроизводительными SDD-детекторами с разрешением около 150-200 эВ (на линии 5,9 кэВ). Использование системы фильтров для отсекающего высокоэнергетического излучения позволяет выполнять измерения образцов в режиме ускоряющего напряжения до 6-8 кВ, что является оптимальным для возбуждения К α линий спектра серы, соответствующих 2,3 кэВ (возможно определение серы и при больших значениях ускоряющего напряжения – до 20 кВ). Дополнительно в ряде спектрометров предусмотрена опция продувки измерительной камеры гелием, что позволяет уменьшить потери вторичного излучения и значительно повысить чувствительность определения легких элементов. В зависимости от режима измерений и метода обработки спектра предел обнаружения серы в образце с кварцевой матрицей варьирует в диапазоне 0,005-0,01% (спектрометры FXL 950 и XL5, Thermo Niton). Основные ограничения при определении серы связаны со спектральными помехами, обусловленными присутствием высоких содержаний свинца и хлоридов.

Задачей настоящей работы являлась отработка методики определения серы (общей, сульфатной, сульфидной) в геологических материалах с применением портативного спектрометра Thermo Niton FXL 950.

Схема определения форм нахождения серы включала определение общего содержания серы в навеске (порошок), извлечение серы сульфатной из образца термообработкой с реагентами, определение серы в остатке после экстрагирования (сульфидная сера) и в полученном экстракте (сера сульфатная). В ходе работ была выполнена проверка полноты извлечения серы сульфатной различными экстрагентами на модельных образцах гипса и ярозита – основных сульфатных минералов зоны окисления сульфидных месторождений.

При определении содержания серы в твердой фазе выполнен контроль правильности и воспроизводимости результатов измерений, сопоставление результатов с данными ИК-спектрометрии. Анализ твердой фазы выполнялся в режиме фундаментальных параметров при ускоряющем напряжении 6 кВ.

Контроль правильности с использованием 15 стандартных образцов горных пород и руд показал устойчивость линейности градуировочной зависимости в широком диапазоне концентраций (0,08-23% серы), значение углового коэффициента линии тренда, связывающего измеренные и аттестованные содержания, составляет 0,99 при R^2 равном 0,999.

При этом результаты измерений являются устойчивыми во времени, расхождения при анализе одной навески не превышают 3% (для 23 образцов керна скважин разведочного бурения меднопорфирового оруденения, валовое содержание серы – 1,9-22,4%).

Сопоставление результатов с данными ИК-спектрометрии (73 образца керна, меднопорфировое, золото-серебряное оруденение, валовое содержание серы 0,03-22,4%), свидетельствует о близости результатов анализов, полученных двумя методами. Относительное среднеквадратическое отклонение, рассчитанное по результатам анализа m проб двумя методами, составляет 16% для содержаний серы <1 мас.% ($m=15$), 8% для содержаний серы 1-22 мас.% ($m=58$), 11% - во всем диапазоне содержаний.

Проверка полноты извлечения серы сульфатной из модельных образцов гипса и ярозита проводилась для следующих экстрагентов-растворов: 10%-ный карбонат аммония, 5%-ный карбонат натрия, соляная кислота (1:9, 2:8). Экстрагирование проводилось в соотношении 1 г образца 50 мл раствора экстрагента. После экстрагирования осадок переносился на фильтр «синяя лента», трижды промывался горячей бидистиллированной водой до фиксированного объема. Далее выполнялся анализ остатка на содержание серы.

Полное извлечение сульфатной серы из образца гипса происходит под воздействием любого экстрагента при термообработке (нагревании при 50-55°C – для карбоната аммония, ввиду его разложения при большей температуре, кипячении – для остальных экстрагентов) в течение 5-15 мин. Ярозит более устойчив, полнота извлечения сульфатной серы зависит от времени термообработки и используемого экстрагента (рис. 1.).

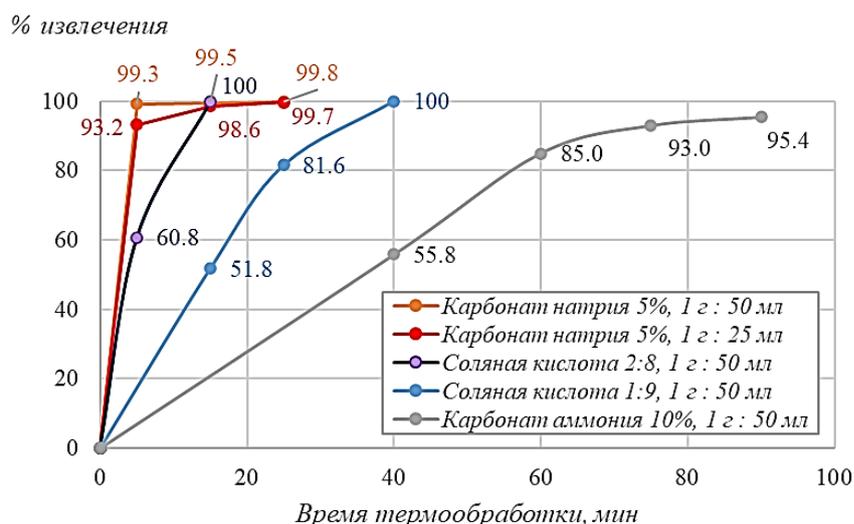


Рисунок 1. Экстрагирование сульфатной серы из ярозита различными реагентами

Наиболее эффективны в качестве экстрагента растворы карбоната натрия и соляной кислоты (2:8), которые через 15 мин кипячения извлекают 99,5-100% сульфатной серы из ярозита. Применение более разбавленного раствора соляной кислоты (1:9) полное извлечение сульфатной серы наблюдается через 40 мин термообработки, в случае 10%-ого раствора карбоната аммония через 1,5 часа извлечение достигает 95%.

При использовании соляной кислоты возникают сложности анализа экстракта, связанные с интерференцией спектральных линий К-серии серы и хлора (2,3 и 2,6 кэВ соответственно). При сопоставимых концентрациях в образце этих элементов разрешающая способность детектора позволяет разделять пики элементов; в условиях сверхизбыточных содержаний хлора наблюдается уширение его пика на спектре, сопровождаемое перекрыванием $K\alpha$ линии серы. Данная проблема может быть успешно устранена осаждением хлора из аликвоты экстракта добавлением эквивалентного количества нитрата серебра, однако, в этих условиях предпочтительным является использование 5%-ного раствора карбоната натрия. При этом, использование меньшего объема экстрагента не оказывает принципиального влияния на конечные результаты экстрагирования (рис. 1).

По результатам исследования наиболее технологичным является экстрагирование сульфатной серы из образцов 5%-ным раствором карбоната натрия (при соотношении 1 г образца и 25 мл экстрагента) при кипячении в течение 25 мин с последующим трехкратным промыванием осадка горячей бидистиллированной водой до фиксированного объема 50 мл.

Анализ растворов (матрица – 2,5% раствор карбоната натрия) выполнялся с предконцентрированием по методу «высушенной капли» с внутренним стандартом (раствор Sc, аликвота 100 мкл, подложка – майлар 4 мкм).

Для построения градуировочной зависимости была использована серия растворов с содержанием сульфат-иона в диапазоне 5–200 мг/л, подготовленных из ГСО 8746-2006 (содержание сульфат-иона 1 мг/см³) путем разбавления 2,5%-ным раствором карбоната натрия. Относительная погрешность измерений в условиях повторяемости и воспроизводимости составила 16% для содержания сульфат-иона 5 мг/л, 4-8% для содержаний сульфат-иона 10-50 мг/л, 2% для содержаний сульфат-иона 100-200 мг/л.

Выполнение определения сульфатной серы в образце с погрешностью менее 10%, соответственно, является возможным, начиная с содержания сульфат-иона в экстракте 10 мг/л, или 3 мг/л в расчете на серу. При конечном соотношении твердой и жидкой фаз (с учетом промывания осадка) 1:50, такие содержания серы в экстракте соответствуют 150 мг/кг серы в твердой фазе (0,015 мас.%).

Таким образом, технические возможности современных портативных ЭД-РФ спектрометров позволяют корректно определять содержание серы в широком диапазоне концентраций как в твердой фазе, так и в растворах на уровне, сопоставимом со стандартными прецизионными методами анализа, что делает доступным прямой анализ общего содержания серы и ее сульфидных форм, а также прямой анализ экстрагированных сульфатных форм.

При определении сульфатной серы с анализом растворов методом рентгенофлуоресцентного анализа использование в качестве экстрагента карбоната натрия является более технологичным (применение раствора соляной кислоты создает сложности анализа экстракта, связанные с интерференцией спектральных линий серы и хлора, и требует предварительного осаждения хлоридов).

В условиях низких содержаний сульфатной серы (до 0,1 мас%) и ее незначительной доли от валового содержания прямое определение сульфатной серы в экстракте является предпочтительным перед определением по разнице между общей серой в образце и сульфидной серой в остатке после экстрагирования.

Литература

1. Анализ минерального сырья / Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. (ред.). 3-е изд., стер., испр. Л.: ГХИ, 1959. 1055 с.
2. ГОСТ Р 51947-2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.
3. ГОСТ 33210-2014. Руды медесодержащие и полиметаллические и продукты их переработки. Методы измерений массовой доли серы.

4. Калько О. А., Кузнецова Ю. С., Кунина Н. В. Применение карбоната аммония для удаления сульфатной серы из активных масс лома свинцовых аккумуляторов // Вестник Череповецкого государственного университета. 2008. №3. С.111-114
5. ПНД Ф 16.1:2.2.2:3.37-2002. Методика измерений валового содержания серы в почвах, грунтах, донных отложениях и отходах турбидиметрическим методом.
6. Практическое руководство по неорганическому анализу/ В.Ф.Гиллебранд, Г.Э.Лендель, Г.А.Брайт, Д.И.Гофман. Москва: Госхимиздат, 1960. 1016 с.
7. СТ РК 1354-2005. Метод определения общего содержания серы.
8. СТ РК 1355-2005. Метод определения содержания серы сульфатной.
9. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М. Химия. 1975. 280 с.
10. ФР.1.31.2015.19357. Методика измерений массовой доли меди, цинка, железа, серы в рудах и продуктах их переработки и обогащения рентгенофлуоресцентным методом.
11. ФР.1.31.2018.30265. Методика измерений массовых долей серы общей и сульфатной в рудах и продуктах их переработки гравиметрическим методом

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В РУДАХ И МЕТАСОМАТИТАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕСЧАНКА

И.А. Калько, Г.Т. Джеджея, Ю.Н. Николаев, И.Ю. Николаева

Месторождение Песчанка расположено в Билибинском районе Чукотского АО в Олойской металлогенической зоне, приурочено к многофазовой интрузии раннемелового егдыкычского комплекса от габбро до кварцевых сиенитов [1,2]. По обрамлению от месторождения встречаются юрские вулканогенные и осадочные породы, иногда минерализованные (северный, южный и восточный фланги месторождения). Детально изучены геологическое строение, минералогия метасоматитов и руд, геохимическая зональность и условия образования по газовойжидким включениям, получены датировки, как образования вмещающих пород, так и метасоматитов, руд [1-5]. Распределение редкоземельных элементов в монцонитах и пропилитах было изучено в работе [4]. Медно-порфировая минерализация на месторождении приурочена в основном к кварц-серицитовым и в меньшей степени калишпат-биотит-кварцевым метасоматитам (представлена халькопиритом), в которых сосредоточены прожилковые, вкрапленные до массивных руд. В рудообразовании выделены ранняя молибденит-халькопирит-пиритовая стадия, поздняя борнит-халькопиритовая стадия. На флангах месторождения развиты субэпитеральные руды, представленные пиритом, галенитом, сфалеритом, халькопиритом, блеклыми рудами содержания полезных компонентов в этих рудах ниже условных 0,3% меди. На месторождении Песчанка очень редко встречаются субэпитеральные руды, обогащенные благороднометалльной минерализацией, часто встречаемые на Находкинском рудном поле, ассоциирующие с кварц-карбонат-мусковит-иллитовыми метасоматитами (аргиллизитами) [5]. В работе идет речь о валовых концентрациях редкоземельных элементов метасоматитах, содержащих концентрации полезных компонентов.

Исследования содержания редкоземельных элементов проводились на установках ICP-MS в лабораториях ИГЕМ РАН (аналитик Я.В.Бычкова) и МГУ имени М.В.Ломоносова. Всего проанализировано 98 проб. Для контроля качества проведенных анализов применялись как стандартные образцы, так и образцы сравнения. Для редкоземельных элементов относительная ошибка измерений находится в пределах 12%. Макрокомпоненты в части проб были проанализированы методом рентгенофлуоресцентного анализа на вакуумном спектрометре PANalytical Axios mAX (аналитик А.И. Якушев).

Для получения информации по распределению редкоземельных элементов были использованы пробы с поверхности месторождения, а так же керновые пробы. Керновые пробы представлены тремя главными типами: 1) остатки образцов, к дубликатам с локальных интервалов (менее 5 см), 2) двухметровыми интервалами скважины 297, 3)

осредненными пробами на двадцатиметровые интервалы скважины 297. Для изучения слабоизмененных пород были использованы образцы с поверхности, отобранные в 3-5 км от рудной зоны месторождения Песчанка. В пределах месторождения Песчанка основная масса рудных интервалов практически не содержит пород, которые изменены менее чем на 5%. Геологическая документация к керновым пробам содержит информацию о степени изменения горных пород, характере изменений, рудной минерализации (количество сульфидов).

По сравнению с макросоставом неизмененных горных пород судить о существенном привносе или выносе элементов сложно, поскольку точки метасоматических пород попадают на тренды, полученные при проведении региональных исследований по составу интрузивных комплексов [3], намечаются повышение концентраций фосфора, титана, железа. Горные породы образуют на диаграммах Харкера закономерные тренды, характерные для пород, выплавлявшихся из близкого по составу источника (рис. 1).

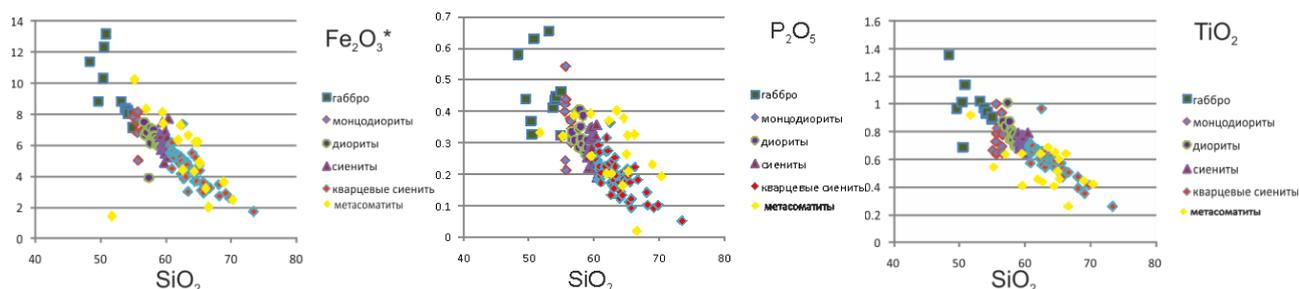


Рис. 1. Перераспределение компонентов на диаграммах Харкера

В распределении редкоземельных элементов в неизменных горных породах (рис.2) выделяются три типа распределений – со слабой европиевой отрицательной аномалией, с европиевой положительной аномалией и без европиевой аномалии. Большинство монцодиоритов имеют отрицательную европиевую аномалию, диоритовый порфирит и монцодиорит с горизонта 717 скважины 297 имеют положительную аномалию. В статье Марущенко Л.И. [4] отмечалось наличие в монцодиоритах отрицательной аномалии Eu 0,7, которая отмечалась в эпидоте, образованному по амфиболу, тогда как в эпидоте по плагиоклазу положительная Eu аномалия 1,2. Такие отношения наследуются вслед за первичными минералами и могут указывать на первичные составы измененных пород. В пробах двух и двадцатиметровые интервалов тренды сохраняются (рис.3,4), но отмечается более сглаженное распределение, которое равнозначно применению фильтра скользящее окно.

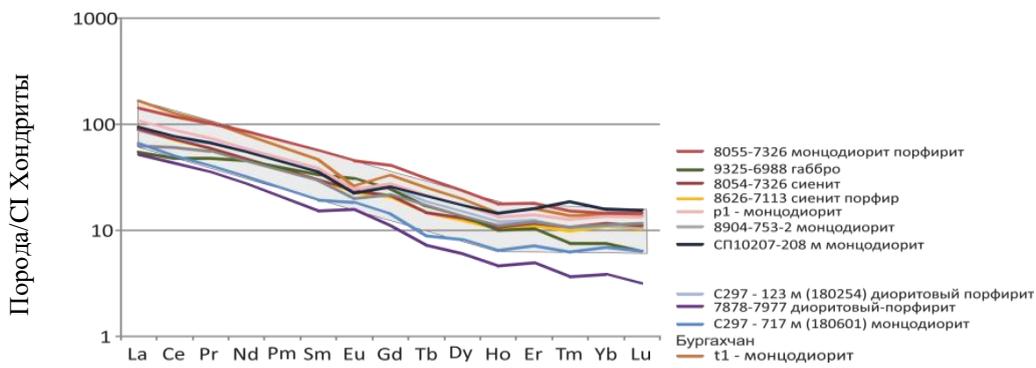


Рис. 2. Нормированные концентрации редкоземельных элементов в слабоизмененных горных породах (Здесь и далее нормирование на распространенность элементов в СИ-хондритах [6]) – серой заливкой показан тренд, который помещен на следующие рисунки.

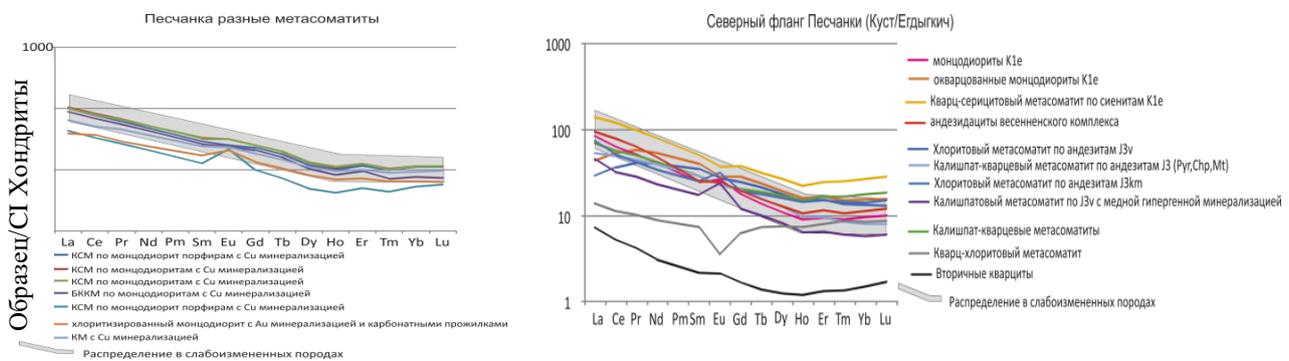


Рис. 3. Нормированные концентрации редкоземельных элементов различных видах метасоматитов на месторождении Песчанка и его северном фланге. Серой заливкой показан тренд, слабоизмененных пород.

б

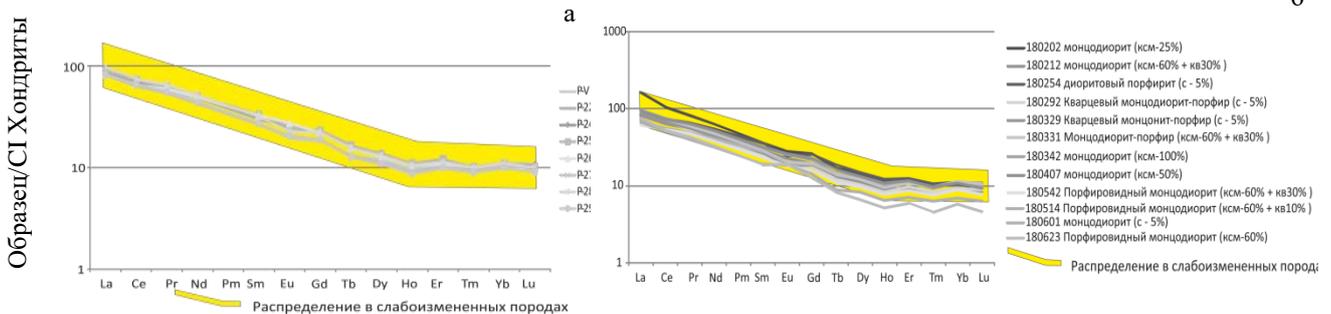


Рис. 4. Нормированные концентрации редкоземельных элементов по а) двадцатиметровым интервалам б) по двухметровым интервалам скважины 297 месторождении Песчанка. Желтой заливкой показан тренд, слабоизмененных пород.

Скважина 297 пробурена в 2013 году азимут 265, угол 70 градусов, глубина 800 метров. Выветрелые породы отмечаются до глубины 30 м. Большая часть задокументированных пород монцодиориты (490 м), а также порфиroidные монцодиориты (272 м), на коротких интервалах встречаются кварцевые монцониты порфиры (24 м),

монцодиорит порфиры (16 м), дайки диоритовых порфиритов и кварцевых монцодиоритов (рис.5). Основная масса медно-молибденового оруденения сосредоточена в пределах порфиридных монцодиоритов, в них наиболее сильно проявлена калишпатизация. Полиметаллическая минерализация в них не проявлена. Свинец и цинк приурочены к монцодиоритам в верхней части разреза. Количество метасоматического кварца в среднем составляет около 20%, серицита – около 18%, калишпата от 10 до 23 %. Наиболее сильно затронуты метасоматическими изменениями монцодиоритовые порфириты, монцодиориты, порфиридные монцодиориты. Медная минерализация представлена халькопиритом от 0,5 до 3%, борнитом от 0,1 до 2%, блеклой рудой в единичных пробах. Литологическое описание высоко коррелирует с валовым содержанием меди. Валовая концентрация цинка, свинца и молибдена не согласуется с отмеченными в документации сульфидами, что, вероятно, связано с мелкими и сложными для диагностики включениями.

Скважина пересекает медные руды на отметках 255,3-286, 357-400, 515- 533, 547- 655 метров, бедные руды 454-470 м, 480-484, 501-509, 750-760 м. Повышенные концентрации Pb и Zn отмечаются на горизонтах 5-61,5 м, 88-224, 243-257 м. По распределению полезных компонентов можно условно разделить скважину на полиметаллическую в верхней части до 255 м и медно-порфировую ассоциации в нижней части скважины. Повышенные концентрации золота (0,1 г/т) и серебра (более 1 г/т) отмечаются как в связи с полиметаллической ассоциацией, так и с медной. По описанию степень метасоматических изменений растет с глубиной. В распределении редкоземельных элементов в метасоматитах отмечается увеличение выноса от менее измененных пород к более измененным. Нормированные концентрации легких редкоземельных элементов La-Gd повторяют распределение друг друга, тогда как в распределениях оставшихся Tb-Lu происходят смена последовательности нормированных концентраций. Пики концентраций La – Gd отмечены на горизонтах 550, 590, 750, а на горизонтах 130, 350, 410, 530, 610, 670, 770 их концентрация понижена относительно соседних.

Сумма нормированных концентраций редкоземельных элементов коррелирует с валовыми содержаниями $Y_{0.84}Pb_{0.5}Cd_{0.5}Bi_{0.5}Zn_{0.48}Ti_{0.43}Au_{0.43}S_{0.41}Ag_{0.41}P_{0.38}Ca_{0.37}$ (нижний индекс коэффициент парной корреляции между суммой редкоземельных элементов и элементом, выборка 60 проб).

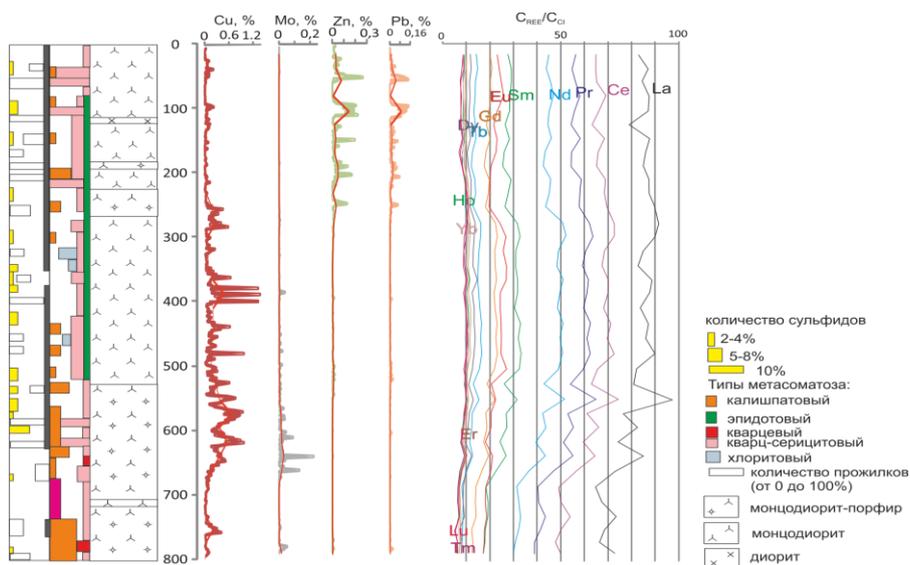


Рис. 5. Концентрации рудных и нормированных редкоземельных элементов по разрезу скважины 297.

В результате датировок выделен единый егдэгкычский комплекс (141 млн.лет), контролирующий медно-порифровое оруденение, отмечается, что ряд метасоматических процессов завершился позднее, чем сформировался массив (137-139 млн. лет), датировки руд дают по Re/Os методу (137-142 млн. лет). В тоже время, есть более поздние события 110 млн. лет для образца 7878-7977 (дайка диоритовых порфиритов). В этом образце отмечается положительная Eu аномалия на уровне 1,2. Возможно, при формировании интрузивных пород были захвачены юрские андезиты, имеющие положительную аномалию на уровне 1,2-1,6. В породах (СН11-634-87.5 кварцевый диоритовый порфирит) егдыгкычского комплекса с возрастом 141 млн. лет также встречена положительная Eu аномалия 1,4. В пробах с содержанием $Au > 0.4$ г/т из изученной выборки положительная Eu аномалия в среднем составляет 1,5 (1-2,8). Более высокие содержания золота отмечаются в хлорит-серицитовых метасоматитах [7].

Распределение редкоземельных в метасоматитах слабо меняется относительно неизменных пород за исключением вторичных кварцитов. С глубиной концентрация редкоземельных элементов плавно убывает, образуя отдельные максимумы близ рудных горизонтов. Валовые концентрации редкоземельных элементов сложно интерпретируются без дополнительной геологической информации. Для верификации степени перераспределения редкоземельных элементов необходимо понимания степени изменения вмещающих пород, что достигается при ведении документации, разработанной при опробовании керна Песчанки. Наличие европиевого максимума можно интерпретировать с позиции внедрения более поздних порций пород, с которыми может быть связана золоторудная минерализация в Находкинском рудном поле. Применение метасоматически измененных пород для определения степени фракционирования вещества ограничено.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за предоставленные материалы Читалину А.Ф. и ГДК «Баимская». Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант 19-17-00200.

Литература

1. Бакшеев И. А., Николаев Ю. Н., Прокофьев В. Ю. и др. Золото-молибден-медно-порфирово-эпитермальная система Баимской рудной зоны, Западная Чукотка // Металлогения древних и современных океанов 2014: Матер. 20-й науч. мол. школы. — ИМин УрО РАН Миасс, 2014, с. 108–112.
2. Котова М.С., Нагорная Е.В., Аносова М.О. и др. Датирование метасоматического процесса и рудоносных гранитоидов меднопорфировых месторождений Находкинского рудного поля (Западная Чукотка) // Матер. V Рос. конф. по изотоп. геохрон. М.:ИГЕМ РАН, 2012. С. 181–184.
3. Кривцов А.И., Агеева С.Т., Мигачев И.Ф. Закономерности размещения месторождений медно-порфирового типа на территории СССР. 1982, 39 с.
4. Марущенко Л.И. Минералогия пропилитов крупного медно-порфирового месторождения Песчанка (Западная Чукотка) // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 4. Геология. 2013, № 2 С. 22 -30.
5. Николаев Ю.Н., Бакшеев И.А. и др. Au-Ag минерализация порфирово-эпитермальных систем Баимской зоны // Геол. Рудн. Местор., 2016, т. 58, № 4, с. 319-345
6. Ярошевский А.А. Проблемы современной геохимии. Новосибирск, НГУ, 2004, 194 с.
7. Sillitoe R. Porphyry Copper Systems // Economic geology, 2010 v. 105, pp. 3–41.