УДК 552.12; 504.064

И.М.ГЕМБИЦКАЯ, *канд. геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, marblsya@bk.ru*
В.И.АЛЕКСЕЕВ, *канд. геол.-минерал. наук, доцент, wia59@mail.ru*
В.В.ГЕМБИЦКИЙ, *канд. геол.-минерал. наук, начальник отдела, gembitskiy@spmi.ru*
М.В.ГВОЗДЕЦКАЯ, *канд. техн. наук, научный сотрудник, marblsya@bk.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

I.M.GEMBITSKAYA, *PhD in geol.& min. sc., leading research assistant, marblsya@bk.ru*
V.I.ALEKSEEV, *PhD geol. & min. sc., associate professor, wia59@mail.ru*
V.V.GEMBITSKIY, *PhD geol. & min. sc., team leader, gembitskiy@spmi.ru*
M.V.GVOZDETSKAYA, *PhD in eng sc., researcher assistant, marblsya@bk.ru*
National Mineral Resources University (*Mining University*), *Saint Petersburg*

АКЦЕССОРНЫЕ МИНЕРАЛЫ В ГРАНИТОИДАХ КАК ИСТОЧНИК ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

При помощи комплекса электронной микроскопии различного разрешения и систем микроанализа при контроле общего химического состава образца исследованы формы нахождения токсичных элементов в гранитоидах одного из регионов России. В результате установлены устойчивые и неустойчивые формы нахождения токсичных элементов.

Показано, что вторичные гидротермальные формы концентрации токсичных элементов могут представлять собой экологическую опасность. Предложена двухцикловая схема геоэкологического мониторинга, предусматривающая отбор проб в донных отложениях и текучих водах речных бассейнов.

***Ключевые слова*:** токсичные элементы, акцессорные минералы, гранитоиды.

MINERAL FORMS OF THE FINDING OF TOXIC ELEMENTS IN GRANITOIDS

Having used electron microscopy permits and microanalysis systems for monitoring the general chemical composition of the sample researched forms of occurrence of toxic elements in the granitoids one of regions. As a result, studies have established stable and unstable forms of occurrence of toxic elements.

Concluded that secondary hydrothermal forms of concentration of toxic elements may constitute an environmental hazard. Two cycle scheme proposed geoecological monitoring, providing samples of sediment and flowing waters of the river basins.

***Key words*:** toxic elements, accessory minerals, granite.

Исследован один из перспективных в промышленном отношении и динамично развивающихся регионов России, характеризующийся специфическими геоэкологическими условиями и разнообразными водоносными системами. Они формировались в разнообразных палеогеографических обстановках в условиях неотектонических процессов, высокой сейсмичности, криогенеза и характеризуются неоднородностью водовмещающей среды, локальным распространением подземных вод и сложными связями с поверхностными водами [6].

Реки общей протяженностью более 500 000 км и общим стоком более 350 км^3 в год являются важнейшим агентом, определяющим геохимическое состояние природной среды региона. Гидрогеологические и

гидрологические условия сочетаются с богатейшими биоресурсами, создавая сложные и слабоизученные биокосные системы. Почти вся исследуемая территория занята землями, дающими биологическую продукцию: разнообразные леса, лекарственные, пищевые и медоносные растения. К охотничьим угодьям отнесены более 90 % территории. В реках и озерах обитает свыше 100 видов рыб, в том числе осетровые и лососевые. Биокосные системы региона тесно связаны с акваторией и животным миром прилегающих морей.

Влияние геологической среды на сложный растительный и животный мир – главная геоэкологическая проблема региона. Важнейшие аспекты этой проблемы следующие:

• формирование поверхностных и подземных вод в крайне неоднородных горнопородных телах, локально обогащенных токсичными элементами (ТЭ);

• объединение различных гидрогеологических систем поверхностными водными потоками и разрывными нарушениями, влекущее изменчивость ореолов природного загрязнения вод;

• техногенное загрязнение подземных и наземных вод, в том числе со стороны пограничных государств [6].

Дисбаланс в содержании микроэлементов у детей и другие экологически обусловленные заболевания в регионе связываются с загрязнением вод и донных отложений речных бассейнов токсичными элементами [5].

В связи с этим, весьма актуальным является углубленное изучение закономерностей формирования природных и антропогенных ореолов распространения ТЭ на основе определения минеральных форм их нахождения в горных породах.

Гидрогеохимическая ситуация. Важнейшими факторами антропогенного влияния на элементный состав поверхностных вод и донных отложений являются: эрозия почв и кор выветривания в водосборных бассейнах (породообразующие элементы Na, Al, Si; индикаторы типов пород и почв Mn, Fe, Sc, Th, U и др.), биопродуктивность водной экосистемы региона и биогенная седиментация (C, N, P, S) и техногенное загрязнение природных сред за счет местных источников (As, Bi, U, Th, F, Hg, Pb, Ag, Cd и др.). За последнее десятилетие зафиксировано ухудшение качества воды в реках и озерах региона [8, 9].

Исследованный регион является крупнейшим минерально-сырьевым регионом Российской Федерации. Ресурсы полезных ископаемых оцениваются в 700 млрд долларов. Здесь сосредоточены многочисленные, в том числе крупные и уникальные месторождения полезных ископаемых [7]. Интересы добычи полезных ископаемых входят в противоречие с экологической безопасностью. Так, на территории региона расположена особо охраняемая природная территория – национальный парк площадью более 500 тыс. га. В 2011 г. горно-рудная компания «Полиметалл» приобрела лицензию на разведку и добычу сырья на месторождении в этом районе [1]. Оруденение сосредоточено вблизи дневной поверхности и запланированная разработка окисленной минерализованной горной массы неминуемо изменит гидрогеохимическую ситуацию в районе заповедника. В изучаемом регионе известны урановые месторождения в гранитоидах и вмещающих толщах кристаллических массивов [3, 7]. В связи с этим необходима оценка естественного загрязнения вод и изоляция от биосферы техногенных продуктов добычи радиоактивного сырья.

Вместе с тем, месторождения, как правило, представляют собой достаточно локальные объекты: гораздо шире распространены рудоносные породы – гранитоиды различных интрузивных комплексов. Причиной появления в геохимических экосистемах таких химических элементов, как мышьяк, висмут, уран, торий, сурьма и т.д., может стать выветривание и техногенное разрушение рудоносных гранитов и сопряженных с ними кор выветривания (табл.1) [2, 4]. Имеющиеся данные позволяют выделить группу редких элементов, содержащихся в гранитах в количестве выше кларкового (табл.2). Большинство из них: мышьяк, висмут, сурьма, фтор, медь, цезий, свинец, торий, уран – являются токсичными. Повыше-

ны также концентрации сидерофильных элементов: ванадия, хрома, кобальта, никеля.

Таблица 1

Содержание примесных элементов в гранитоидах региона, ppm

Компонент	1	2	3	4
Li	80	227,5	170,0	40,0
Be	1	0,4	2,5	0,9
P	440	60,0	73,3	353,3
V	9	0,2	0,2	8,3
Cr	80	38,8	63,3	76,7
Co	0,3	0,1	0,1	0,2
Ni	9	5,8	7,0	20,7
Cu	7	0,1	0,1	53,7
Zn	40	5,0	35,0	113,3
As	10	9,3	13,3	35,0
Sr	42	5,0	5,0	62,0
Y	9,6	2,5	4,5	10,8
Zr	25	7,6	25,3	25,3
Nb	2,7	0,7	2,3	2,7
Sb	1,2	2,1	0,9	1,8
ΣREE	48,2	12,2	15,5	65,4
Ta	0,2	0,1	0,1	0,2
Pb	10	5,0	5,0	8,3
Bi	2	6,5	18,3	2,7
Th	0,5	0,0	0,0	0,6
U	0,3	0,1	0,1	0,3

Примечание. 1 – крупнозернистый биотитовый гранит; 2 – редкометальный циннвальдитовый гранит, 3 – онгонит; 3 – субвулканический гранит-порфир.

Минералы-концентраторы ТЭ. Как правило, носителями токсичных элементов являются акцессорные минералы. Фактические формы нахождения токсичных элементов до настоящего времени не установлены. Для решения проблемы были исследованы формы нахождения токсичных элементов в гранитоидах региона на примере гранитов одного из крупнейших рудных районов.

Минералогическое изучение акцессорных минералов проводилось на растровом электронном микроскопе JSM-6460 (Jeol, Япония) с полупроводниковым детектором INCA Energy (Oxford, Англия) в отделе аналитических исследований ЦКП университета. Источником повышенных концентраций Th, U, REE являются циркон, алланит, монацит, ксенотим. Содержание вышеперечисленных ТЭ в цирконах меняется в различных видах гранитов: в биотитовых до 1,3 % UO_2, в редкометальных циннвальдитовых до 4,5 % HfO_2, до 1,9 % UO_2, до 1,1 % ThO_2. В аллани-тах содержание Y_2O_3 достигает 15,6 %, ΣREE – 11,1 %, Th до 7,02 %, причем в биотитовых гранитах наблюдается снижение содержаний Th и повышение содержаний Ce, La от центра к краю зерен; в циннвальдитовых гранитах алланит содержит тяжелые редкие земли.

Таблица 2

Отношение концентрации к кларкам редких элементов в гранитоидах региона

Компонент	По данным табл.1				По данным [2, 4]									
	1	2	3	4	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	9a	10a
F					0,88	2,50	1,50							
V	0,01	0,01	0,21	0,23	0,20	2,13	1,90	0,95	0,05	0,48	0,68	0,55	0,35	0,25
Cr	1,55	2,53	3,07	3,20		3,24	1,44	0,96	2,00	1,44	2,44	1,44	2,08	0,80
Co	0,01	0,01	0,04	0,06	0,40	1,40	2,40							
Ni	0,72	0,88	2,58	1,13		2,25	2,38	1,25	1,88	1,38	2,13	1,00	1,38	0,75
Cu	0,00	0,00	2,68	0,35										
Zn	0,08	0,58	1,89	0,67										
As	6,17	8,89	23,33	6,67										
Cs					2,18	1,90	2,52							
Sb	7,88	3,33	6,79	4,62										
Pb	0,25	0,25	0,42	0,50	1,62	0,69	1,38							
Bi	650,00	1833,33	266,67	200,00										
Th	0,00	0,00	0,03	0,03	1,17	1,23	1,32	0,78	0,61	1,17	1,11	0,78	0,72	2,00
U	0,01	0,02	0,09	0,09	1,01	1,93	0,74							

Примечание. 1 – крупнозернистый биотитовый гранит; 2 – редкометальный циннвальдитовый гранит; 3 – онгонит; 4 – субвулканический гранит-порфир; 1а и 4а – граниты Урмийского массива; 2а и 8а – граниты Силинского и Анаджаканского массивов; 3а и 9а – гранит Чалбинского массива; 5а и 6а – лейкограниты Дуссе-Алинского и Урмийского массива; 7а – гранодиорит Маглойского массива; 10а – турмалиновый лейкогранит Чалбинского массива.

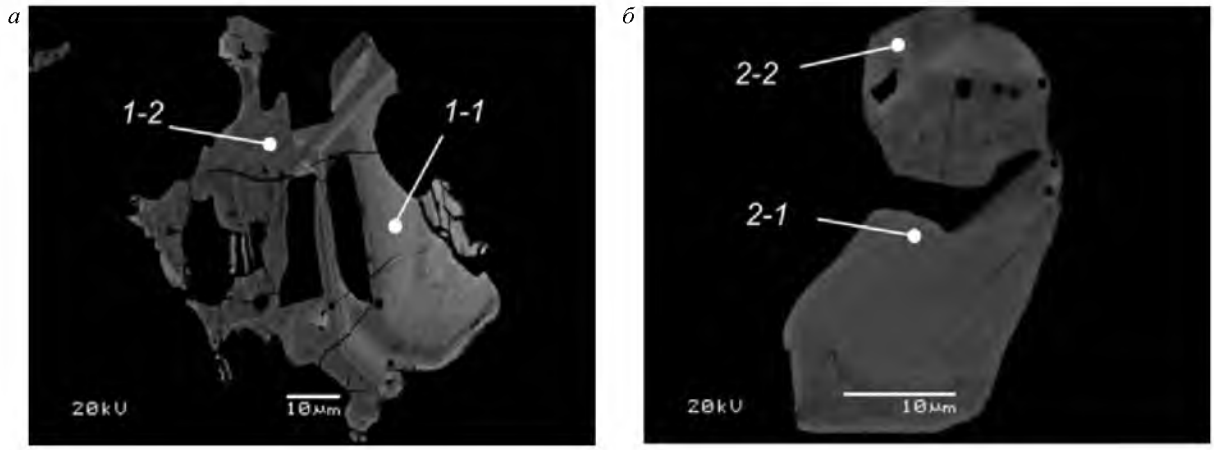


Рис.1. Монацит (а) и ксенотим (б) в биотитовом граните. BSE-изображения, РЭМ JSM-6460LV

Таблица 3

Состав монацита и ксенотима в биотитовом граните, ppm

Точка зондирования	SiO_2	P_2O_5	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Nd_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Er_2O_4	Yb_2O_5	ThO_2	U_3O_8	Сумма
1-1	3,9	26,1	–	17,5	28,6	7,9	–	–	–	–	16,0	–	100,0
1-2	–	32,9	–	19,6	34,4	7,8	–	–	–	–	5,3	–	100,0
2-1	–	36,2	42,6	–	–	–	4,4	4,8	4,6	4,1	1,9	1,4	100,0
2-2	–	35,0	42,7	–	–	–	4,6	4,8	4,4	3,9	2,5	2,1	100,0

Примечание. Прочерк соответствует содержанию ниже предела чувствительности.

Таблица 4

Состав минералов-носителей ТЭ в циннвальдитовых гранитах, мас. %

Точка зондирования	SiO_2	As_2O_3	Y_2O_3	Ce_2O_3	Nd_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Yb_2O_3	Bi_2O_3	ThO_2	U_3O_8
1-1	19,4	–	–	–	–	–	–	–	–	65,5	14,9
1-2	14,5	3,8	8,0	–	–	–	–	2,4	–	65,1	5,8
2-1	–	30,8	49,1	1,7	1,8	1,8	5,2	7,9	–	0,7	1,1
2-2	–	30,8	47,1	2,3	1,3	1,5	4,9	8,9	–	2,8	0,3
3-1	8,3	–	–	–	–	–	–	–	89,9	1,4	–

Примечание. Прочерк соответствует содержанию ниже чувствительности; кислород по стехиометрии (нормализован).

В гранитах региона нередко встречаются монацит и ксенотим. При этом монацит содержит до 16,0 % ThO_2, ксенотим до 2,6 % ThO_2 и до 2,1 % U_3O_8 (рис.1, табл.3).

Исследование аншлифов в композиционном контрасте позволило обнаружить гетерогенные зерна и мелкодисперсные минеральные агрегаты, содержащие высокие концентрации мышьяка, висмута, свинца, урана, тория, иттрия с примесью редкоземельных элементов (табл.4). Морфологической особенностью этих образований является замещение вторичными минералами: краевые части зерна торита замещаются Y-As-минералами (рис.2, *а*), вдоль трещин развивается черновит (рис.2, *б*). Среди висмутовых фаз обнаружен бисмит (рис.2, *в*). Следует отметить, что из-за гетерогенности и малого размера (менее 3 мкм) области анализа результаты состава участков представляют собой совокупный анализ выбранного участка и вмещающей матрицы.

Выводы

Проведенные исследования позволяют сделать главный вывод о том, что часть токсичных компонентов – As, Bi, Th, U, F, Pb –

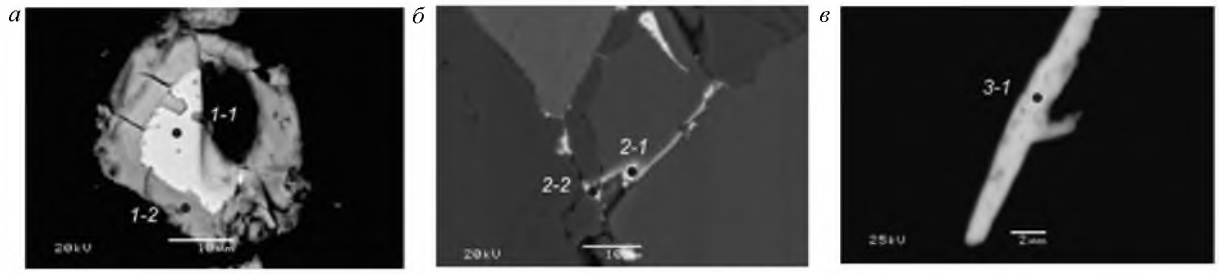


Рис.2. Торит (*а*), черновит (*б*), бисмит (*в*) в циннвальдитовых гранитах (композиционный контраст)

содержится в гранитах в форме устойчивых к выветриванию минералов: алланита, монацита, циркона, ксенотима, торита, бисмита. Вместе с тем установлены формы концентрации указанных элементов гидротермального происхождения в виде черновита, червандонита, висмутопирохлора, способные представлять собой источники аллювиально-делювиального загрязнения.

Дальнейшие исследования эколого-геохимической ситуации в регионе должны включать следующие виды работ:

• изучение взаимосвязи минералов-концентраторов ТЭ с химическим составом горной породы;

• выявление форм экстракции, миграции и отложения ТЭ в региональных гидрогеологических системах.

Проведение геологоразведочных и добычных работ следует сопровождать специализированным раздельным исследованием руд, околорудных гидротермальных пород и рудоносных гранитоидов с оценкой факторов геоэкологического риска. В связи с этим необходимо проведение многолетнего эколого-геохимического мониторинга речных и озерных систем региона по двухцикловой схеме с многолетним отбором донных отложений и ежегодным изучением воды и взвешенного осадка. Среди ТЭ данного региона наиболее распространенными являются As, Bi, Th, U, F, Pb, Y, REE.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, госконтракт № 14.740.11.0192.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Асанкин Р.* «Полиметалл» раскопает Кутын // Коммерсантъ. 2011, 25 февраля.

2. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России / Под ред. А.И.Ханчука. Владивосток, 2006. Кн.1, 2.

3. *Горошко М.В.* Металлогения урана Дальнего Востока России / М.В.Горошко, Ю.Ф.Малышев, В.Е.Кириллов; Отв. ред. Н.П.Романовский. М., 2006.

4. *Григорьев С.И.* Особенности вещественного состава позднемезозойских гранитоидов Баджальского и Комсомольского рудных районов, их петрогенезис и связь с оруденением // Региональная геология и металлогения. 1997. № 6.

5. *Евсеева Г.П.* Микроэлементный статус у детей Приамурья / Г.П.Евсеева, С.В.Супрун, В.К.Козлов // Микроэлементы в медицине. 2006. Т.7. № 4.

6. *Караванов К.П.* Гидрогеологические области и основные водоносные горизонты Приамурья. Хабаровск, 1996.

7. *Сорокина А.Т.* Закономерности формирования подземных вод в горно-складчатых и платформенных областях Верхнего Приамурья: Автореф. дис. … д-ра геол.-минерал. наук. Иркутск, 2008.

8. *Сорокина А.Т.* Гидрогеологические системы Верхнего Приамурья / Отв. ред. Ю.В.Забродин, В.В.Кулаков. Владивосток, 2005.

REFERENCES

1. *Asankin R.* Polymetal dig Kutyn // Kommersan. 2011, 25 In February.

2. Geodynamics, magmatism and metallogeny of the Russian East / Ed. by A.I.Khanchuk. Vladivostok, 2006. Book 1, 2.

3. *Goroschko M.V., Malyshev Yu.Ph., Kirillov V.E.* Uranium Metallogeny of the Russian East / Ed. by N.P.Romanovsky. Moscow, 2006.

4 *Grigor'ev S.I.* Material composition of Late Mesozoic granitoids Badzhalskogo and Komsomolsk ore regions, their petrogenesis and relationship with mineralization / Regional geology and metallogeny. 1997, N 6.

5. *Yevseyeva G.P., Suprun S.V., Kozlov V.K.* Trace element status in children Amur // Trace Elements in Medicine 2006. Vol.7. N 7.

6. *Karavanov K.P.* Hydrogeologic areas and major aquifers of the Amur Region . Khabarovsk, 1996.

7. *Sorokina A.T.* Regularities in the formation of groundwater in the mining and folded and platform regions of the Upper Amur Region: Research Paper … geol.-mineral. Sci. Irkutsk, 2008.

8. *Sorokina A.T.* Hydrogeological system of the Upper Amur Region / Ed. by Yu.V.Zabrodin, V.V.Kulakov. Vladivostok, 2005.