

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Институт Наук о Земле

Кафедра геохимии

Бардокин Андрей Владимирович

“Геохимия карбонатов в озерах Южного Зауралья”

Выпускная квалификационная работа

по направлению 020700 «Геология»

Научный руководитель:
Профессор кафедры геохимии
Кузнецов Антон Борисович

Санкт-Петербург

2019г

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение..... | 3 |
| Глава 1: Геолого-географический обзор позиций объектов исследования | 4 |
| Глава 2 Объекты исследования | 7 |
| Глава 3: Методика проведения работ..... | 10 |
| Глава 4: Результаты | 11 |
| Глава 5: Выводы..... | 15 |
| Заключение..... | 16 |
| Список литературы | 17 |

Введение

Изотопный состав Sr в водоемах строго зависит от петрографического и минералогического состава пород, которые размываются потоками воды, также влияние на химический состав воды и осадков может оказывать деятельность человека, в том числе связанная с добычей полезных ископаемых. Целью данной работы является выявление зависимости изотопно-геохимических характеристик озерной воды и биохеомогенных карбонатов от состава горных пород в водосборных бассейнах промышленных районов Южного Зауралья. Для установления этой зависимости были поставлены и выполнены следующие задачи:

- 1) Изучение петрологического состава водосборного бассейна
- 2) Определение химического состава воды
- 3) Определение изотопного состава раковин пресноводных моллюсков
- 4) Обработка полученных результатов, выявление закономерностей, проведение корреляций.

Глава 1: Геолого-географический обзор позиций объектов исследования

Озера расположены в тагило-магнитогорской мегазоне уральского хребта в Челябинской области и республике Башкортостан, в районах где проводятся горнодобывающие и горнообогатительные работы.

Озеро Малые Ирдяги расположено в 30 км к востоку от медеплавильного завода ОАО «Карабашмедь». Большую часть пород водосбора слагают сланцы ландоверского яруса (кремнисты, углисто- кремнистые, кварцитовые), одновозрастные с ними серпентиниты, а также позднепалеозойские граниты.

Озеро Анбаш расположено в 1 км к югу от города Кыштым, в котором производится обработка и добыча медной руды. Площадь — около 250 га. Урез воды — 249,7 м. Основная часть пород водосбора представлена позднепалеозойскими кислыми гранито-гнейсами, двуслюдяными и биотитовыми гнейсами того же возраста.

Озеро Белое расположено в 20 км к северо-востоку от медеплавильного завода «Карабашмедь». Породы водосбора в основном сложены зелеными сланцами венлокского яруса, серпентиниты и габбро силурийского возраста.

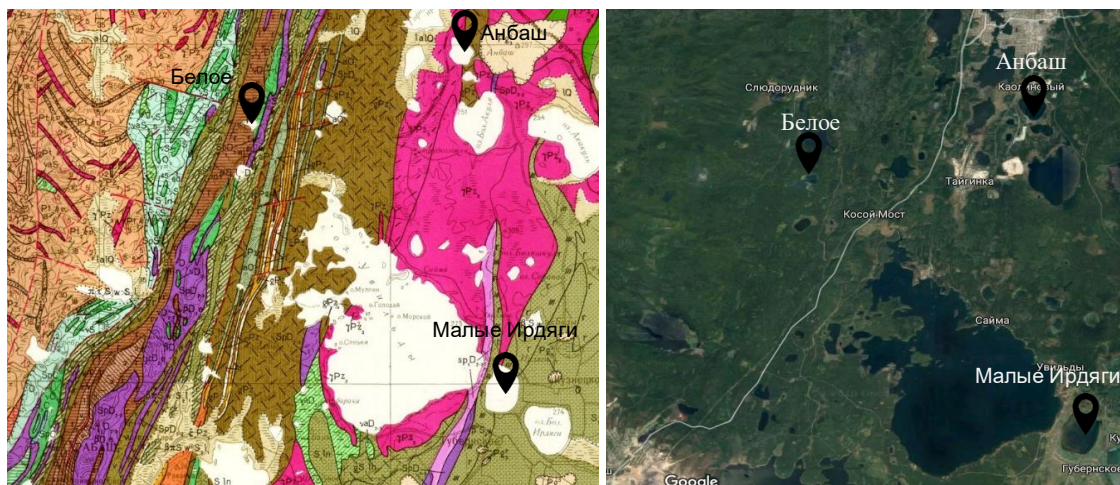


Рис.1 Расположение озер Анбаш, Малые Идяги, Белое на карте

Озеро Гнилое находится рядом с г.Учалы, где действует предприятие по добыче и обработке медных и цинковых колчеданных руд, «Учалинский ГОК». Уровень поверхности зеркала воды – 303м. Подавляющее большинство пород водосбора слагают туфы андезитовых и дацитовых лав улутаусской свиты среднего девона.

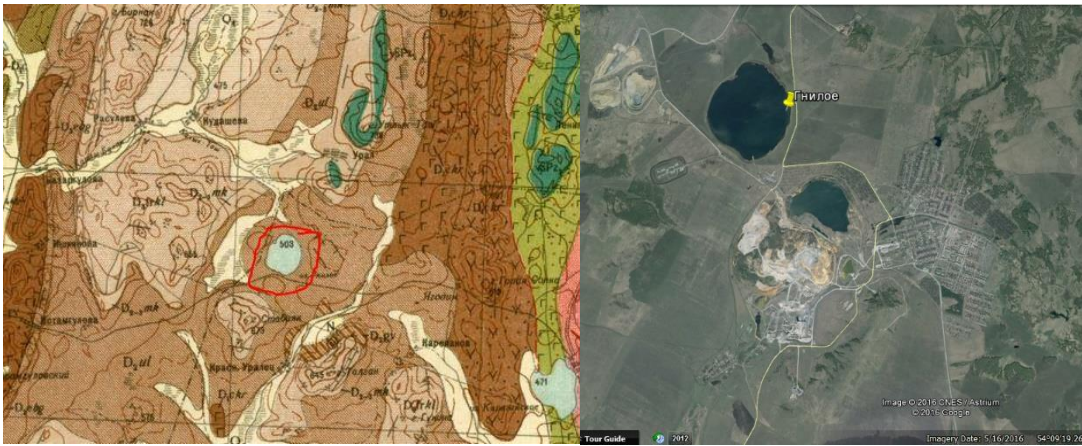


Рис.2 Расположение озера Гнилое на карте

Озеро Суртанды расположено возле г. Магнитогорск, в зоне влияния Магнитогорского металлургического комбината, занимающегося обработкой черных металлов. Озеро находится в приразломной зоне главного уральского разлома. Породы водосбора представлены вулканокластическими породами улутаусской свиты (переслаивание граувакковых песчаников и аргилитов, базальты), основными вулканитами с прослоями риолитов и красных карамапатышской свиты, а также терригенными породами и известняками.

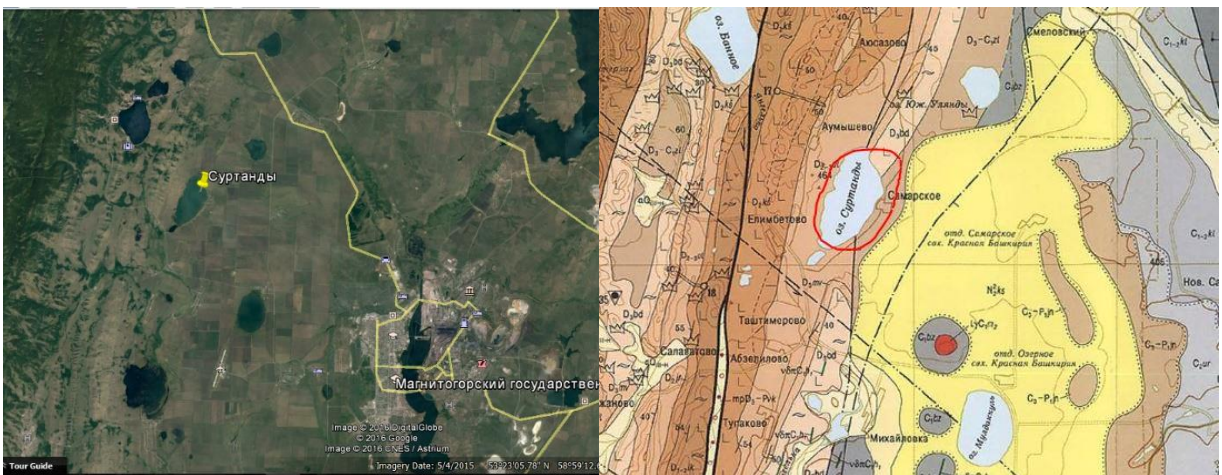


Рис.3 Расположение озера Суртанды на карте

Озеро Култубан расположено в 10 км южнее г.Сибай в пределах эрозионно-структурной депрессии. Происхождение озера – эрозионно-тектоническое. Подводные склоны довольно крутые, дно плоское и ровное. Длина озера составляет 3.24 км, средняя ширина 2.18 км, длина береговой линии -11 км. Большая часть пород водосбора озера представлена вулканомиктовыми отложениями улутаусской свиты (туфогенные песчаники, гравелиты, алевролиты, кремнистые сланцы). В восточной части водосбора распространены раннекаменноугольные нерасчлененные отложения березовской свиты (базальты, трахитовые порфиры, кремнисто-глинистые сланцы, и песчаники). Присутствуют также терригенные отложения колтубанской свиты. (Масленникова, 2014) В Сибайе находится действующий карьер медно-цинкового колчеданных руд, который Сибайским филиалом ОАО «Учалинский ГОК»



Рис.4 Расположение озера Култубан на карте

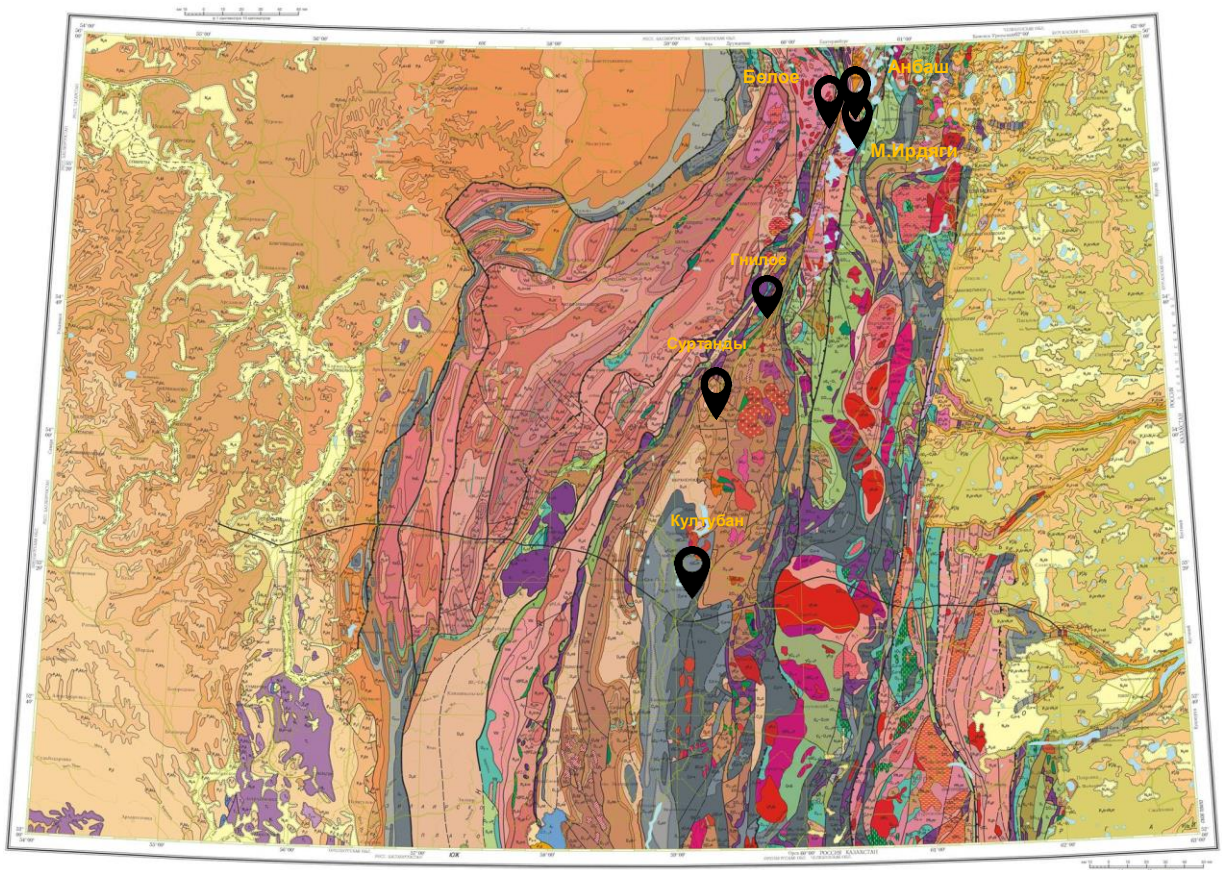


Рис.5 Геологическая карта лист N-40(41). Масштаб 1:1 000 000

Глава 2 Объекты исследования

Для изучения изотопно-геохимического состава вод в данной работе были использованы поверхностные и придонные воды озер Анбаш, Малые Ирдяги, Белое, Кулубан, Суртанды и Гнилое, а также карбонатные раковины современных пресноводных моллюсков, обитающих в этих озерах.

Карбонатные раковины

В качестве материала для изучения изотопных характеристик стронция были выбраны раковины современных моллюсков вида перловиц (*Unio*) из семейства унионид (*Unionidae*) (рис. 2). Этот вид обитает во многих регионах мира, предпочитая пресные и относительно прозрачные водоёмы и реки. Зарождение вида произошло на границе триасового и юрского периодов (Рябчикова, Рычкова, 2015). Несмотря на то, что размеры и форма раковин унионид могут сильно варьировать, принцип наращивания раковины одинаков для всех видов.



Рис. 6. Раковина моллюска вида *Unio* [5]

Строение раковин моллюсков вида перловиц типично для карбонатных двустворок (рис. 2). Как известно, раковина – это наружное защитное скелетное образование, покрывающее тело многих беспозвоночных животных. У раковин двустворок выделяют три основных слоя в строении раковины (рис. 3):

- Периостракум – тонкий наружный слой, полностью сложенный органическим веществом – белком конхиолином;
- Остракум – средний слой, где появляется минеральная составляющая, представленная кристаллическими призмами карбоната кальция, которые покрыты оболочкой из конхиолина (аналог хитина);
- Гипостракум, он же перламутровый слой, - внутренний слой, состоит из пластин карбоната кальция, всё так же обёрнутых белком.

С помощью специальных желёз в мантии, находящейся под внешними слоями, моллюск фильтрует воду, в которой обитает. Соответственно он захватывает необходимые ему химические элементы из воды через систему фильтрации. Моллюск забирает ионы, нужные ему для питания и наращивания стенок. Поглощая кальций-ион и углекислотный анион HCO_3^- , моллюск отбраковывает катионы водорода. При этом он создает благоприятную среду для осаждения карбоната кальция, который в конечном счёте идёт на наращивание стенок раковины.

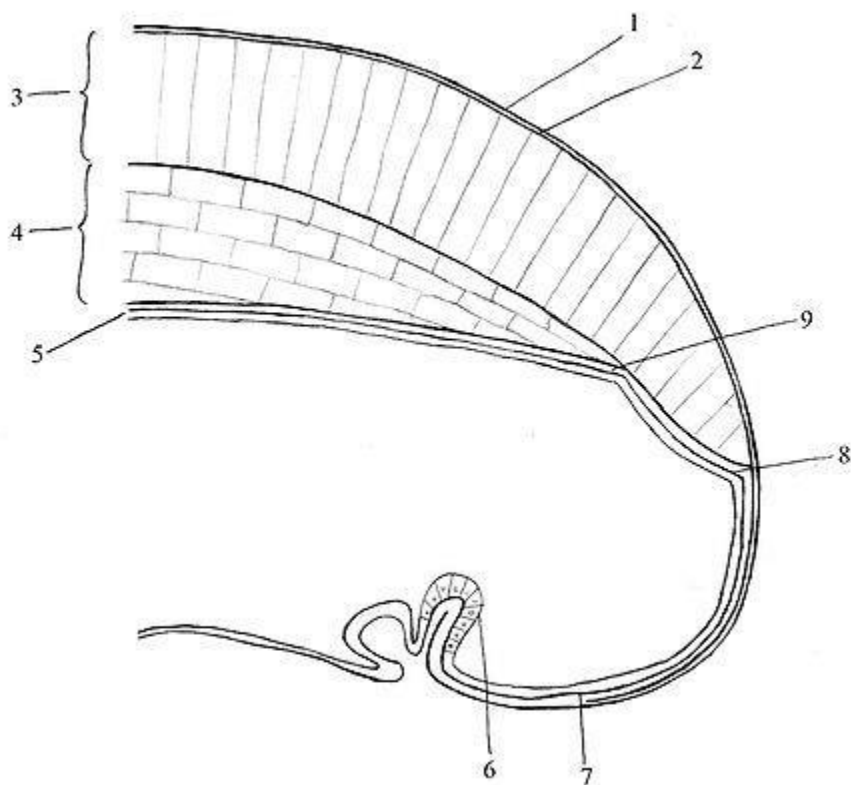


Рис. 7. Схема строения края раковины: 1 - наружный слой periostracum; 2 - внутренний слой periostracum; 3 - остракум; 4 - гипостракум; 5 - мантийный эпителий; 6 - железа periostracum; 7 - место секреции внутренней части periostracum; 8 - место секреции остракума; 9 - место секреции гипостракума

Изотопные характеристики стронция

Стронций – типичный щелочноземельный металл. Кларк его в земной коре $3,4 \cdot 10^{-2}$. Большая часть его минералов, а всего их около 30, образуется в биосфере. Из таблицы 2 видно, что среди магматических пород стронций предпочитает основные, богатые кальцийсодержащими минералами, в то время как в кислых его мало. Гипсы и карбонаты – главные резервуары стронция среди осадочных пород (Перельман, 2016).

| Кларк концентрации стронция (в скобках – КК кальция) | |
|--|--------------|
| Изверженные породы земной коры и верхней мантии | |
| ультраосновные | 0,03 (7,98) |
| основные | 1,3 (1,7) |
| кислые | 0,89 (0,58) |
| Биосфера и её производные | |
| глины и сланцы | 1,3 (0,62) |
| живое вещество | 0,05 (3) |
| гидросфера | 0,023 (0,12) |
| галолиты | 0,03 |
| гипсолиты | 5,8 |
| сульфатные озёра | 0,1 |
| лагуны в сухом климате | 4 |
| глубинные рассолы | 3 (0,44) |
| осадочные карбонатные породы | 1,8 |
| реки гумидных регионов | 0,0007 |
| реки аридных регионов | 0,01 |

Таблица 1. Кларки концентрации стронция и кальция

Изучая геохимические особенности стронция можно отметить, что в ходе геологической эволюции он накапливается в осадочных породах, в том числе в результате испарительной концентрации вместе с гипсом и при осаждении карбонатных пород. Наибольшая же миграция стронция происходит в сильно окислительных условиях. Биофильность стронция достаточно высока, хотя и меньше чем у кальция. Но схожесть их геохимического поведения позволяет стронцию свободно замещать кальций во многих живых организмах, использующих кальций для построения тех или иных органов, оболочек или скелета. В целом, вместе с кальцием, стронций занимает место среди элементов сильного биологического накопления (Перельман, 2016).

Стронций имеет высокую концентрацию в кальцийсодержащих минералах: плагиоклаз, апатит, карбонаты кальция. ^{87}Sr образуется в результате β -распада изотопа рубидия ^{87}Rb , который изоморфно замещает калий, следовательно, в калийсодержащих породах, обогащенных рубидием, будет наблюдаться повышенная концентрация радиогенного ^{87}Sr . Также следует учитывать что стронцийсодержащие минералы: кальцит, гипс и особенно галит) обычно растворяются лучше, чем силикатная составляющая горных пород. Это приводит к более интенсивному химическому выветриванию минералов с низким отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и, соответственно, завышению этого показателя в остаточной породе. Вследствие этого эффекта воды, в которые поступает материал размываемых пород, характеризуются значительно более низким отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, чем непосредственно сами породы. При этом, даже незначительная примесь карбонатного материала в силикатных комплексах (например, в глинистых сланцах) уменьшает отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в выщелоченном растворе (Fisher, Stueber, 1976).

Глава 3: Методика проведения работ.

В качестве носителей информации об изотопных характеристиках стронция в области питания исследуемых озер были выбраны карбонатные раковины современных моллюсков рода *Unio*. Среди задач было определить изотопные отношения стронция в раковинах, гидрохимическое опробование воды, а также определение микроэлементного состава воды.

Гидрохимическое опробование

В ходе исследования был проанализирован макроэлементный состав всех проб поверхностных и придонных вод. Были также определены общие параметры вод, такие как: общая минерализация, общая жесткость, желочность, активность ионов водорода (pH).

Определение концентраций микроэлементов

Для определения микроэлементного состава воды был выбран метод атомно-эмиссионной спектроскопии. (рис. 7). Измерение концентраций химических элементов проводилось на атомно-эмиссионном спектрометре Shimadzu в пламени аргона. Растворы ионизировались в ИСП-горелке и по излучаемым спектрам был определён химический состав образцов. Стандартные образцы анализируемых элементов для калибровочных растворов приготовлены из мультикомпонентного стандарта MERCK в 0,1N HNO₃. Диапазон калибровочных растворов: 0,001-500 мг/л. Спектральный анализ раствора образца проводился без разбавления. Средняя погрешность определения для всех измеряемых химических элементов не превышает 4-5%

Определение изотопного отношения Sr

При обработке материала бралась замковая часть, как самая зрелая и толстая часть раковины. Хитиновый покров счищался наждачным инструментом, чтобы оставить лишь карбонатную составляющую. Навески около 0,02 г истёртых в ступке раковин растворялись в 0.5M соляной кислоте без нагревания. Далее растворы были пропущены через бумажные фильтры, с целью избавиться от силикатных примесей, не удалённых ранее. Далее полученные растворы пропускались через ионообменные хроматографические колонки, где в качестве неподвижной фазы выступала эпоксидная смола.

Непосредственно изотопные измерения проводились на твердофазном термоионизационном масс-спектрометре Triton TI с контролем отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образцах измерением стандартного образца SRM-987, равного 0.710275 (рис. 9). Среднее расхождение измеренных значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составляло 0.000004. После предварительного прогрева в вакууме рениевых лент на них были нанесены соли стронция, полученные при хроматографическом выделении. В масс-спектрометре пробы нагревались до 1200°C, далее ионизированные частицы разделялись в магнитном поле прибора и распределялись по массам для регистрации интенсивности каждого изотопа.

Глава 4: Результаты

| озеро | pH | Жесткость | Щел. | Мин. | CO ₃ | HCO ₃ ⁻ | Cl | SO ₄ | PO ₄ ⁻ | Ca | Mg | K | Na |
|-----------|------|-----------|------|-------|-----------------|-------------------------------|----|-----------------|------------------------------|----|------|------|------|
| Анбаш | 7,1 | 3,99 | 2,2 | 426,7 | | 134 | 39 | 136,3 | 0,005 | 41 | 23,8 | 8,5 | 43,9 |
| Белое(юг) | 7,85 | 1,67 | 1,34 | 64,3 | 1,2 | 1 | 1 | 25 | 0,08 | 23 | 6,2 | 1,5 | 3,9 |
| М.Ирдяги | 8,25 | 5,93 | 4,8 | 666,5 | 6,0 | 281 | 49 | 156 | 0,042 | 31 | 53,3 | 24 | 66 |
| Гнилое | 9,15 | 2,5 | 4,12 | 371,7 | 13,8 | 223 | 15 | 22,5 | 0,05 | 18 | 19,7 | 5,6 | 54 |
| Суртанды | 7,8 | 4,21 | 5,75 | 610,7 | 0,0 | 351 | 32 | 70,56 | 0,009 | 26 | 35,1 | 7,7 | 87 |
| Култубан | 8,15 | 3,88 | 6,8 | 699,9 | 7,5 | 400 | 33 | 72 | 0,009 | 24 | 31,6 | 18,5 | 112 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Анбаш | 8,2 | 4,1 | 2,14 | 431,0 | 1,3 | 128 | 39 | 144 | 0,008 | 41 | 24,9 | 8,5 | 43,6 |
| Белое(юг) | 7,6 | 1,74 | 1,34 | 68,8 | 1,2 | 1 | 2 | 27 | 0,08 | 25 | 6,1 | 1,7 | 3,9 |
| М.Ирдяги | 8,05 | 5,94 | 4,87 | 666,9 | 2,1 | 293 | 47 | 152 | 0,042 | 31 | 53,2 | 23,4 | 64,7 |
| Гнилое | 8,7 | 2,5 | 4,1 | 378,2 | 7,5 | 235 | 15 | 22,5 | 0,058 | 18 | 19,7 | 5,8 | 54 |
| Суртанды | 7,6 | 4,29 | 5,8 | 607,2 | 0,0 | 348 | 31 | 72 | 0,009 | 25 | 36,8 | 7,9 | 86 |
| Култубан | 8,1 | 3,85 | 6,75 | 703,0 | 6,0 | 400 | 33 | 74 | 0,009 | 26 | 30,7 | 18,2 | 113 |

Таблица 2. Результаты гидрохимического опробования. Ед.изм.: жесткость-ммоль/л, щелочность-(мг-экв)/л, минерализация- мг/л, содержание ионов – мг/л

| озеро | | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | Sr | Mo | Pb | U | As |
|--------------|----------|----|-----|-----|-----|--------|------|-------|--------|-------|------|
| Анбаш | поверхн. | 24 | 15 | 0,5 | 0,3 | <0.212 | 254 | 0,136 | <0.035 | 0,116 | 4,96 |
| Белое(юг) | поверхн. | 15 | 60 | 2,6 | 4,2 | 5,44 | 102 | 0,22 | 1,65 | 0,042 | 15,0 |
| Малые Ирдяги | поверхн. | 17 | 51 | 1,8 | 2,3 | 1,08 | 334 | 0,73 | 0,37 | 0,81 | 33,2 |
| Гнилое | поверхн. | 9 | 88 | 0,6 | 0,4 | 1,77 | 270 | 0,34 | 0,117 | 0,23 | |
| Суртанды | поверхн. | 5 | 46 | 0,5 | 0,4 | 1,09 | 473 | 2,27 | 0,088 | 1,74 | |
| Култубан | поверхн. | 18 | 78 | 0,8 | 0,6 | 4,04 | 377 | 1,52 | 0,189 | 0,75 | |
| Анбаш | придон. | 26 | 18 | 2,3 | 0,5 | 3,86 | 253 | 0,26 | 0,049 | 0,164 | 5,57 |
| Белое(юг) | придон. | 17 | 43 | 0,8 | 1,9 | 2,58 | 90,2 | 0,170 | 1,61 | 0,075 | 12,2 |
| Малые Ирдяги | придон. | 18 | 57 | 2,2 | 2,3 | 120 | 324 | 0,73 | 2,04 | 1,61 | 32,7 |
| Гнилое | придон. | 9 | 189 | 0,9 | 0,7 | 16,3 | 263 | 0,50 | 0,61 | 0,36 | |
| Суртанды | придон. | 4 | 39 | 0,5 | 2,4 | 1,84 | 452 | 2,14 | 0,076 | 1,47 | |
| Култубан | придон. | 12 | 53 | 0,9 | 0,7 | 1,73 | 365 | 1,49 | 0,134 | 0,72 | |

Таблица 3. Результаты ICP-OES анализа проб. Данные выражены в мг/л

В образцах воды отобранной в озерах промышленных районов, в которых производится добыча сульфидных руд, содержания халькофильных элементов варьирует от околонулевых значений до первых мг/л, исключения составляют пробы придонных вод озер Гнилое и Малые Ирдяги, где содержания цинка составляют 16,3 и 120 мг/л, соответственно.



Рис.8 Загрязнение халькофильными элементами озера Анбаш

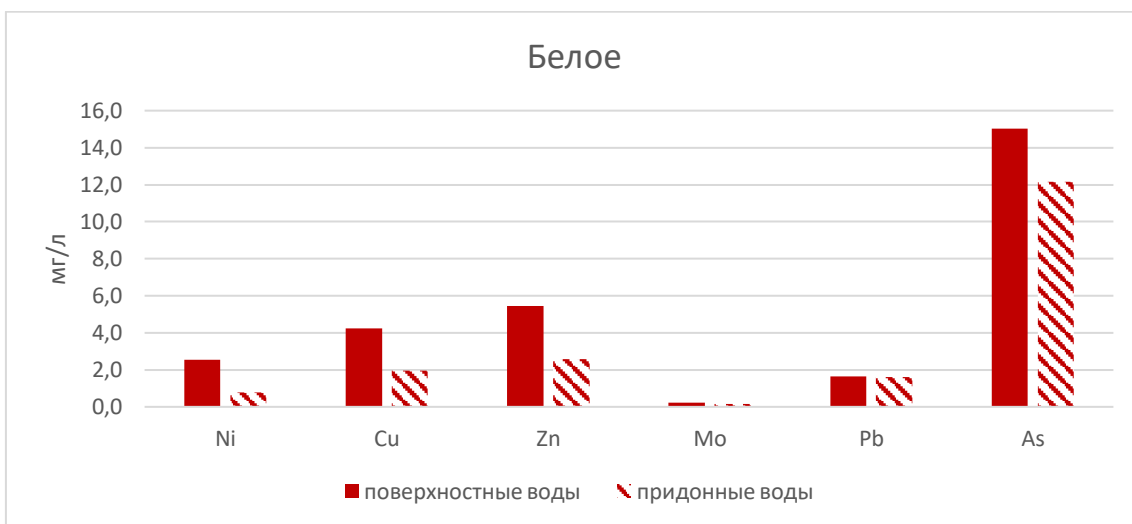


Рис.9 Загрязнение халькофильными элементами озера Белое



Рис.10 Загрязнение халькофильными элементами озера Малые Ирдяги

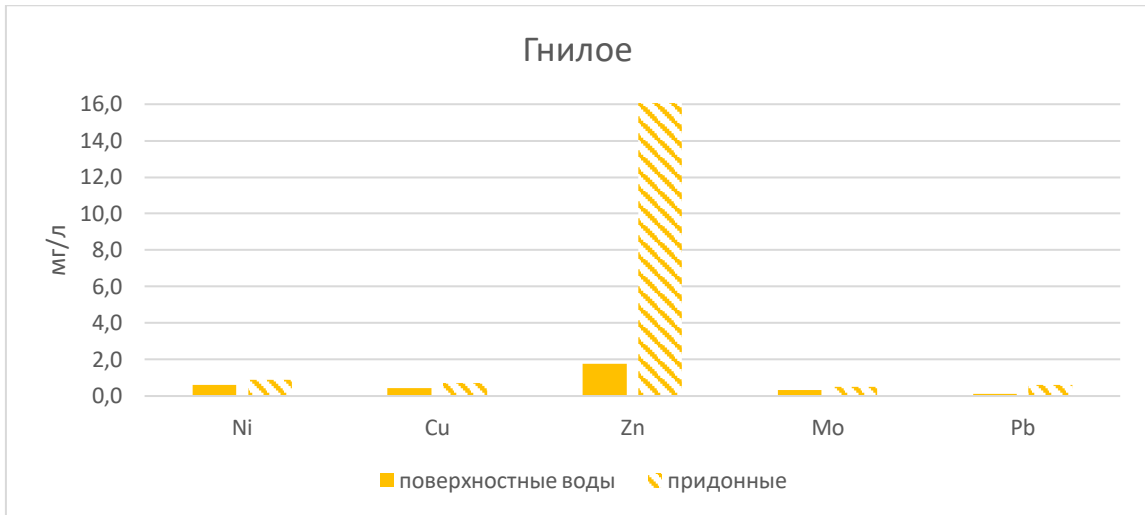


Рис.11 Загрязнение халькофильными элементами озера Гнилое

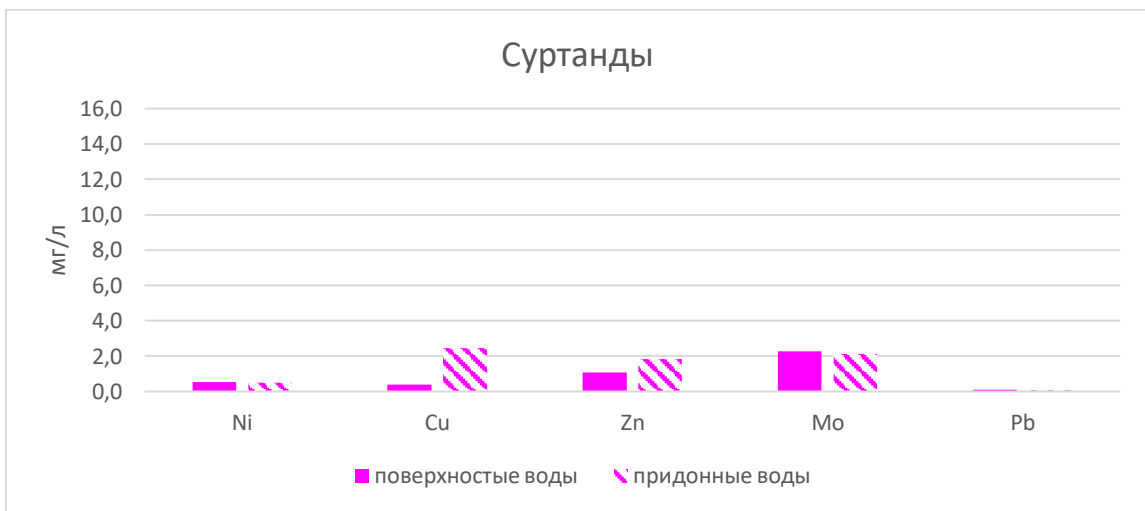


Рис.12 Загрязнение халькофильными элементами озера Суртанды



Рис.13 Загрязнение халькофильными элементами озера Култубан

Были также рассчитаны теоретические $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношения в каждом из исследуемых озер, исходя из петрографического состава предполагаемой площади водосбора [10]. В большинстве проб значения очень близки, кроме образца озера Анбаш, где разница между измеренным и рассчитанным отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составляет 0,02614

| озеро | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | | | озеро | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ |
|--------------|---------------------------------|--|--|--------------|---------------------------------|
| Анбаш | 0,71036 | | | Анбаш | 0,73650 |
| Белое | 0,70768 | | | Белое | 0,70820 |
| Малые Ирдяги | 0,70952 | | | Малые Ирдяги | 0,71185 |
| Гнилое | 0,70956 | | | Гнилое | 0,70810 |
| Суртанды | 0,70747 | | | Суртанды | 0,70944 |
| Култубан | 0,70946 | | | Култубан | 0,70840 |

Таблица 4. Измеренные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (слева) и рассчитанные (справа)

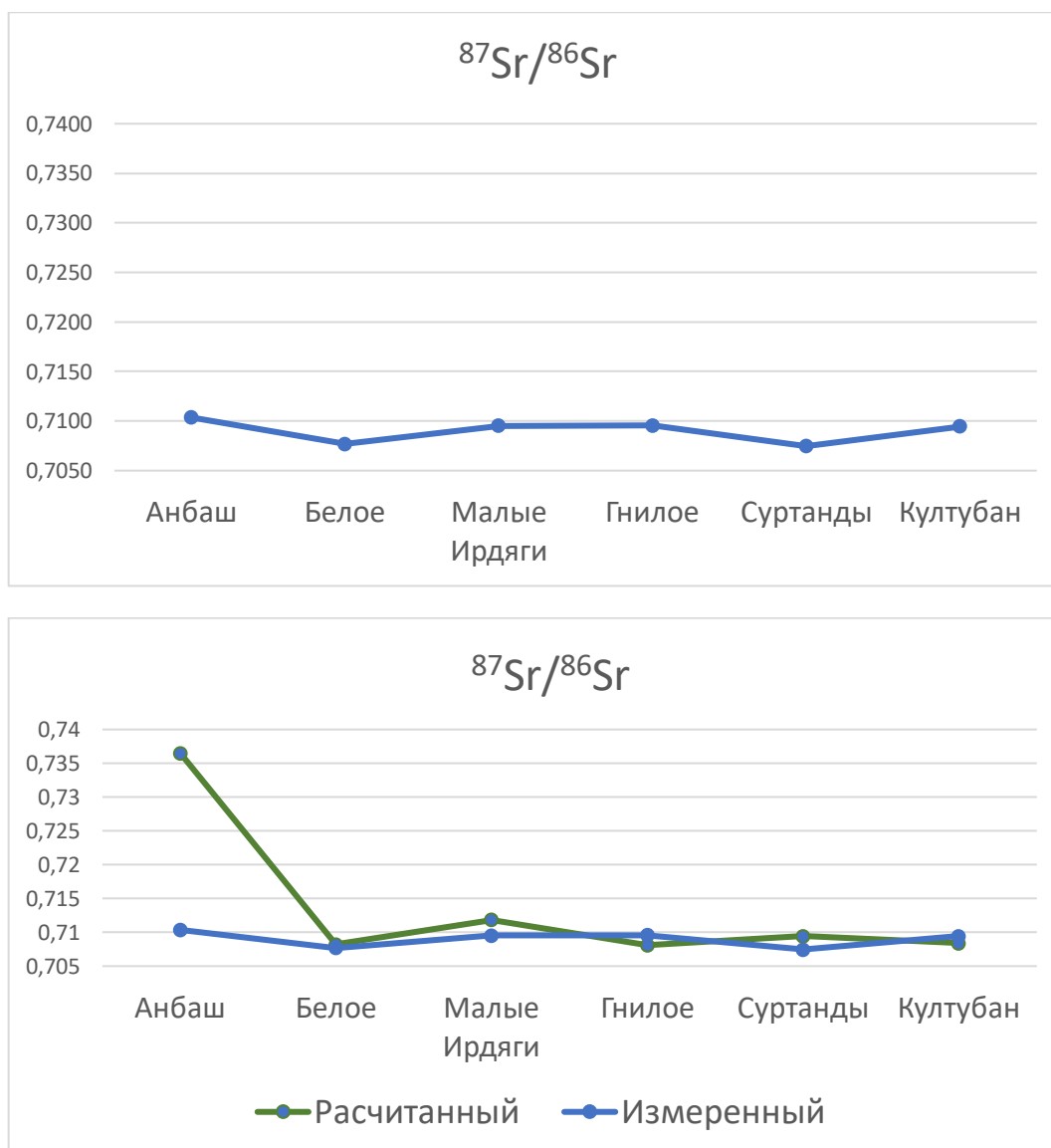


Рис. 14 График $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношений в исследуемых озерах

Глава 5: Выводы

Как видно из графика, теоретически рассчитанные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношений, в целом очень близки, к измеренным, кроме пробы из озера Анбаш. Большая разница в полученных значениях может быть объяснена тем, что в ходе определения водосборного бассейна не был учтен дополнительный источник низкоррадиогенного стронция или, возможно, была допущена ошибка в определении площади водосбора.

В ходе определения микроэлементного состава вод, был определен, что превышение содержания халькофильных элементов, вызванное горнодобывающей деятельностью, носят очень несущественный характер. Так как, большинство измерений показало, что в придонных водах концентрации элементов больше чем в поверхностных, можно говорить о руководящей роли размываемых пород в формировании микроэлементного состава воды. Аномальные значения концентрации цинка в озерах Гнилое и Малые Ирдяги носят локальный характер.

Заключение

В ходе проделанной работы был проведён изотопно-геохимический анализ проб воды и карбонатных раковин современных моллюсков вида *Unio*, отобранных в озерах Белое, Анбаш, Малые Ирдяги, Суртанды, Гнилое и Култубан с целью выявления зависимости изотопно-геохимических параметров раковин с петрографическим фоном бассейна:

- Анализ геологических карт Южно-Уральского региона позволил рассмотреть как тектонические структуры, характеризующие площадь водосбора исследуемых озер, так и типы дренируемых пород вдоль всего русла Белой;
- Определены концентрации микроэлементов в поверхностных и придонных водах, отобранных в исследуемых озерах. В ходе проведенных исследований загрязнений вод, связанных с горнодобывающей деятельностью выявлено не было. Повышенные концентрации некоторых элементов носят локальный характер.
- Определен изотопный состав стронция в изученных раковинах в озерах. В ходе этого исследования была подтверждена закономерная изменчивость роли размываемых пород, что показало ошибку в определении площади и петрографического состава водосборного бассейна озера Анбаш. Расчитанное значение изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ равно 0,7365 тогда как измеренное значение сильно меньше (0,7104), что указывает на неучтенный источник низкоррадиогенного стронция.

Список литературы

1. Масленникова А.В., Удачин В.Н., Дерягин В.В. Палеоэкология и геохимия озерной седиментации голоцена Урала. Екатеринбург: РИО УрО РАН. 2014. 136 с.
2. Перельман А.И. Геохимия: Учебник. Изд. 3-е. – М.: ЛЕНАНД, 2016. – 544 с.
3. Рябчикова Э.Д., Рычкова И.В. Палеонтология: учебное пособие. Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 136 с.
4. Фор Г. Основы изотопной геологии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 590 с., ил.
5. Шатрова Е.В. Геохимия малых элементов в раковинах пресноводных моллюсков из рек Южного Зауралья. ВКР. Санкт-Петербург. 2018.
6. Fisher R.S., Stueber A.M. Strontium isotopes in selected streams within the Susquehanna river basin // Water resources research, 1976. V. 12. № 5. P. 1061-1068.
7. Wadleigh M.A., Veizer J., Brooks C. Strontium and its isotopes in Canadian rivers: Fluxes and global implications // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. V. 49. № 8. P. 1727-1736.
8. <http://www.ecosystema.ru/08nature/w-invert/068ps.htm> 2
9. <http://www.vsegei.ru>
10. <http://www.geolkarta.ru>