

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


Институт Наук о Земле
Кафедра геохимии

Прокопец Виктория Александровна

**Геохимические особенности выветривания сердобольского гранита
в условиях городской среды**

Выпускная квалификационная работа
по направлению «Геология»
4 курс

Научный руководитель:
профессор кафедры геохимии
Панова Е. Г.


Заведующий кафедры:
профессор кафедры геохимии
Чарыкова М. В.



Санкт-Петербург

2019

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Краткий геологический очерк района	5
1.1. Стратиграфия	6
1.2. Магматизм	7
1.3. Месторождения сердобольского гранита как строительного камня	10
Глава 2. Камень в условиях городской среды	14
2.1. История использования гранита в Санкт-Петербурге	14
2.2. Разрушение природного камня в городской среде	17
Глава 3. Изучение особенностей выветривания сердобольского гранита	28
3.1. Макроскопическая характеристика	28
3.2. Петрографические исследования	34
3.3. Сканирующая электронная микроскопия и микрозондовый анализ	40
3.4. Геохимические особенности сердобольского гранита	56
3.5. Результаты биологических исследований	70
Заключение	79
Список литературы	80

Введение

Как известно, Санкт-Петербург отличается большим количеством гранитных набережных, что является характерной чертой города на Неве. Широкое видовое разнообразие гранита было использовано для строительства и облицовки набережных, зданий и сооружений, скульптур и других предметов убранства этого города. Однако со временем в условиях агрессивной городской среды такого крупного мегаполиса началось интенсивное разрушение и ухудшение внешнего вида каменных сооружений, в том числе сделанных из сердобольского гранита. Если особенности выветривания наиболее известных для всех гранита рапакиви, кузнеченского гранита и некоторых других разновидностей активно изучались уже на протяжении нескольких десятилетий, то, так называемый, «сердобольский гранит» является наименее исследуемым из них, что, возможно, связано с его меньшим применением, но, тем не менее, не меньшей практической важностью. Таким образом, геохимические особенности выветривания сердобольского гранита являются актуальной темой для практического изучения с целью дальнейшего применения полученных данных для разработки методологической основы консервации камня и его реставрации.

Целью написания данной работы является выявление основных особенностей выветривания сердобольского гранита в условиях городской среды.

Предварительно были поставлены следующие задачи:

1. Изучение различных типов выветривания гранита;
2. Оценка интенсивности химического разрушения сердобольского гранита;
3. Рассмотрение поведения химических элементов (особенно микроэлементов) при гипергенезе;
4. Изучение биологического выветривания гранита.

В качестве объекта исследования использовались образцы серого сердобольского гранита, отобранные на набережных в г. Санкт-Петербург, в количестве 8 биологических проб, 10 шлифов, 6 аншлифов и 16 порошковых проб.

Для решения вышеперечисленных задач было использовано большое многообразие методов, позволяющих наиболее детально проанализировать изучаемый сердобольский гранит:

- Фотодокументация состояния сердобольского гранита в г. Санкт-Петербург;
- Макроскопическое описание;

- Петрографические исследования;
- Конфокальная микроскопия;
- Рентгено-спектральный анализ;
- Сканирующая электронная микроскопия и микрозондовый анализ;
- ИСП-МС;
- Методы статистической обработки данных.

Таким образом, полученные результаты в дальнейшем могут быть применены на практике, что поможет упростить реконструкцию гранитных сооружений, а также сохранить камень пригодным для использования.

Глава 1. Краткий геологический очерк района

Все месторождения сердобольского гранита находятся в пределах района Карельского перешейка, который представляет собой участок суши между Ладожским озером и берегом Финского залива. Южная граница рассматриваемой территории проходит по р.Нева, северная – по граничной с Финляндией зоне, по границе Ленинградской области и Карелии (рис. 1).

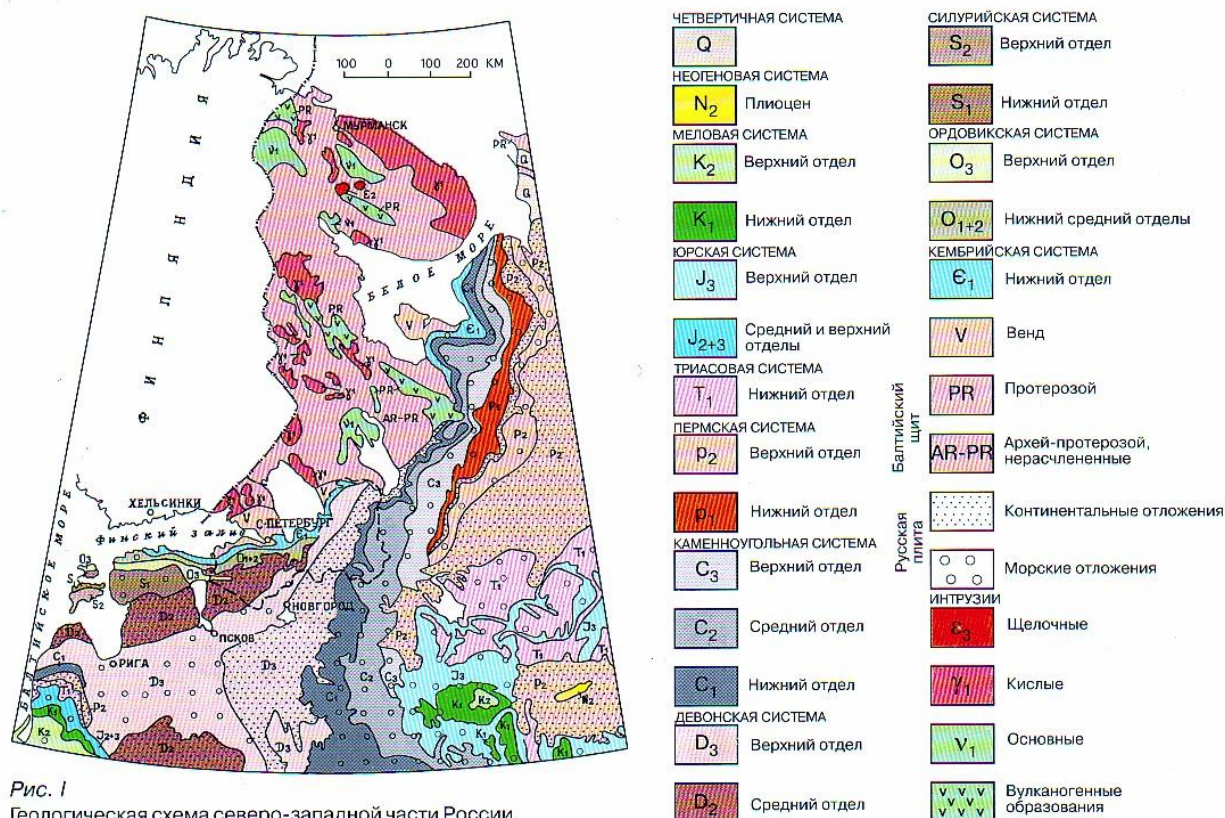


Рис. 1
Геологическая схема северо-западной части России.

Рис. 1. Схема расположения Карельского перешейка

(<https://geocology.nethouse.ru/page/157428>).

Территория Карельского перешейка расположена на стыке Балтийского кристаллического щита и Восточно-Европейской равнины, что определяет сложность и разнообразие геологического строения района. На севере перешейка на поверхность выходят кристаллические горные породы: граниты, гнейсы, диабазы и кристаллические сланцы. Заметна ледниковая переработка материала, обилие валунов, а также штриховка и борозды скольжения на поверхности скальных выступов, что способствует определению преимущественного направления движения ледника.

Рельеф Карельского перешейка сложен чередованием гряд и холмов, разделенных ледниковыми долинами. Все структуры вытянуты в северо-западном направлении, откуда

и наступал ледник. В результате таяния ледника образовались камы – округлые холмы, сложенные оставшимися осадочными породами, которые ранее накапливались на дне ледниковых озер.

1.1. Стратиграфия

Территория Карельского перешейка расположена в зоне сочленения Балтийского кристаллического щита и осадочного чехла Русской плиты. Такое положение на стыке двух структур определяет разнообразие пород, слагающих данный регион.

Вследствие того, что отложения карелия – нижнего протерозоя, были сильно подвержены метаморфическим изменениям, расчленить их на отдельные слои и горизонты не представляется возможным. В связи с этим они выделяются как лахденпохский метаморфический гнейсовый комплекс, имеющий возраст порядка 1,92-1,88 млрд лет (Панова, Власов, 2015). Однако неоднородный петрографический состав пород, входящих в этот комплекс, приводит к выделению в нем нескольких метаморфаций.

Ринтальское подразделение представляет собой толщи переслаивающихся гнейсов различного состава, преобладающими из которых являются гранат-биотитовые и кордиерит-силлиманит-гранат-биотитовые породы. Ровненская метаморфация, также как и упомянутая выше ринтальская метаморфация, сложена гнейсами, но уже гранат-биотитового и кордиерит-биотитового состава. Куркиекская метаморфация состоит из гиперстен-биотитовых, гранат-биотитовых и гиперстен-гранат-биотитовых плагиогнейсов, двупироксеновых гнейсов и кристаллических сланцев. Кухкинская метаморфация представлена гранат-биотитовыми кристаллическими сланцами амфибол-двупироксеновыми и биотит-амфиболовыми, а также развивающимися по ним мигматитами. Купарсарская метаморфация отличается своим карбонатным составом – она сложена известково-силикатными и волластонитовыми породами, а также мраморами (Панова, Власов, 2015). Интересной особенностью данного комплекса является наличие в нем отдельных сильно мигматизированных областей – плагиомигматитов, состоящих из кварца, плагиоклаза, биотита и кордиерита.

Отложения венда (или верхнего протерозоя) выходят на юго-востоке северной части Карельского перешейка и представляют собой осадочный чехол, который в нижней части представлен полимиктовыми слоистыми песчаниками серо-зеленого, серого и

коричневого цветов, а при приближении к кровле пласта сменяются серыми гидрослюдистыми глинами.

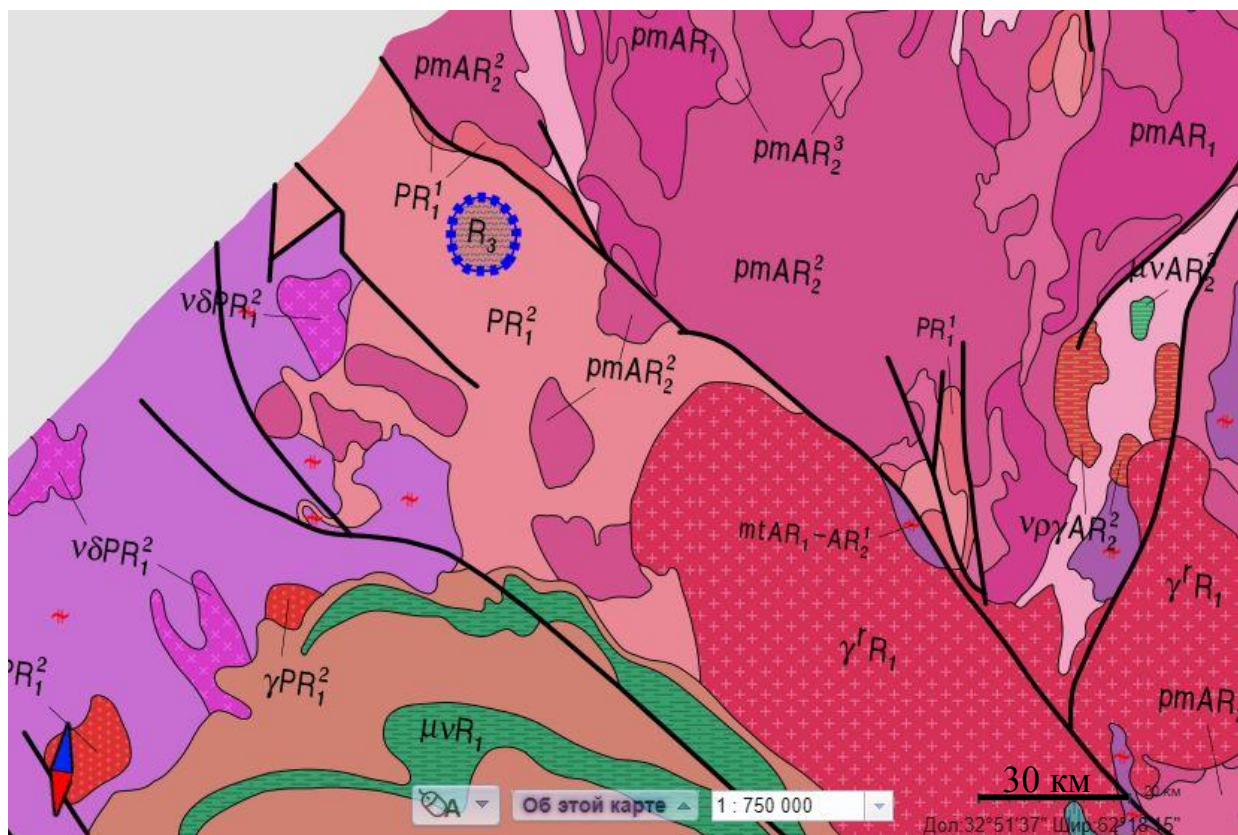
Четвертичные отложения перекрывают осадочный чехол не повсеместно, их распределение неравномерно, что определяется рельефом нижележащего фундамента. Наиболее типичная ситуация для данной местности – остроугольные выходы кристаллических пород, на склонах которых аккумулируются четвертичные образования, представленные ледниковыми отложениями, в частности валунными песками и суглинками, супесями и песками (Панова, Власов, 2015).

Изучаемый гранит относится к породам лауватсарско-импиниевского интрузивного комплекса раннего протерозоя Северного Приладожья. Месторождения собственно сердобольского гранита находятся на северных и северо-западных берегах и соседних к ним островах Ладожского озера, недалеко от г.Сортавала, который раньше назывался Сердоболь (рис. 2). Там выходят на поверхность пластовые интрузии серых плагиогранитов, имеющие возраст порядка 1,87-1,86 млрд лет (Морозов и др., 2008), среди вмещающих гнейсов и кристаллических сланцев. В виду небольших размеров тел, сложенных добываемым гранитом, множество маленьких каменоломен занимались добычей серого гранита (Борисов, 2014).

1.2.Магматизм

Изобилие магматических пород на территории севера Карельского перешейка свидетельствует об активном развитии магматизма. Выделяют несколько комплексов интрузивных и ультраметаморфических пород (Панова, Власов, 2015):

- Габбро-нориты, габбро-диориты, диориты;
- Плагиоклазовые и микроклин-плагиоклазовые граниты, гранодиориты, кварцевые диориты, мигматиты;
- Гнейсо-гранодиориты и порфиробластические граниты;
- Плагиомикроклиновые граниты и мигматиты;
- Габбро-нориты, габбро, габбро-диориты;
- Граниты, сиенито-граниты, гранодиориты, кварцевые диориты и кварцевые монзониты;
- Плагиомикроклиновые, порфировидные, трахитоидные граниты, гнейсо-граниты;
- Жилы.



Условные обозначения:

- Астроблемы, выраженные в масштабе
- Колтогенные образования
- Тагамиты
- Метаморфические образования
- Разломы, слитые по надрывам для оформления
- Крутопадающие и сложной морфологии
- Геологические границы, разломы
- Геологические границы
- Стратиграфические и интрузивные образования
- Верхний рифей (R3)
- Нижний - средний рифей (R1-2)
- Верхняя часть нижнего протерозоя (Верхний карелий) (PR1/2)
- Нижняя часть нижнего протерозоя (Нижний карелий) (PR1/1)
- Верхняя часть верхнего архея (верхний лопий) (AR2/3)
- Средняя часть верхнего архея (средний лопий) (AR2/2)
- Плутон-метаморфический комплекс самия (pmAR1)
- Плутон-метаморфические комплексы верхнего карелия (pmPR1/2)
- Плутон-метаморфические комплексы верхнего лопия (pmAR2/3)
- Плутон-метаморфические комплексы среднего лопия (pmAR2/2)
- Метаморфические комплексы верхнего карелия (mtPR1/2)
- Метаморфические комплексы самия и нижнего лопия (mtAR1-AR2/1)
- Граниты, гранодиориты, плагиограниты, граносиениты (gPR1/1/2)
- Плагиограниты, диориты, габбродиориты, габброиды (vpgAR2/1/2)
- Граниты-рапакиви (grR1)
- Анортозиты, габброанортозиты, габброанориты (nR1)
- Габбродиориты, диориты, плагиограниты (vdPR1/1/2)
- Монцогаббро, монцониты, габбро, сиениты, диориты (vmR1)
- Монцогаббро, монцониты, габбро, сиениты, диориты (vmPR1/1/2)
- Монцогаббро, монцониты, габбро, сиениты, диориты (vmAR2/1/3)
- Территории субъектов Северо-Западный ФО
- Сопредельные государства

Рис. 2. Геологическая карта района. Масштаб 1 : 750 000 (<https://map.mineral.ru/>).

Куркиекский норит-эндербитовый комплекс (поздний карелий) сложен различными диоритами, эндербитами, плагиогранитами и габбро-норитами, между которыми можно увидеть плавные переходы одних пород в другие без наличия четкой границы. Основная масса пород представлена преобладающими кварцевыми и гиперстеновыми диоритами. Примером пород такого комплекса может служить Островский массив вблизи г.Каменногорска, на котором разрабатывается 2 месторождения облицовочного камня: Полевое и Красносокольское.

Приозерский тонали-диоритовый комплекс представлен 3 массивами:

- Приозерский массив сложен преимущественно тоналитами, которые затем переходят в кварцевые диориты. Этот массив занимает наибольшую площадь. На краю этого массива находится Севастьяновское месторождение облицовочного камня.
- Ровненский массив занимает небольшую по площади территорию. Он сложен плагиогранит-диоритами и представляет собой пограничную область Приозерского массива, который затем был прорван кузнеченскими гранитами.
- Правдинский массив сложен диорито-гнейсами. Теоретически к нему относят еще Каменногорский массив с его Каменногорским месторождением облицовочного камня.

Кузнеченский комплекс представлен биотитовыми гранитами. Многие массивы и малые интрузии и пегматитовые жилы сложены этими порфиروبластическими гранитами розового цвета, среди которых выделяют несколько фаций: пегматоидные с крупными гранатами, трахитоидные с гнейсовыми ксенолитами и слабо гнейсовидные граниты с гранатом. Множество месторождений ориентировано на добычу этого гранита для строительных целей: Ладожское и Кузнечное-2, месторождение Богатыри, Коминтерн, месторождения Лазурное-1, Красногорское, Бородинское и Линиярвинское, а также месторождения Сайрольской группы.

Элисенварско-вуоксинский габбро-монцонит-сиенит-гранитовый комплекс наблюдается в 2 массивах: Оярвинском и Вуоксинском.

Оярвинский массив сложен гранодиоритами-граносиенитами и гранитами, которые отделены друг от друга плавными переходами. Цвет гранитов может слегка варьировать от серо-розового до кирпичного. Структура порфировая. К этому массиву приурочено 5 месторождений облицовочного камня. Аналогично предыдущему, Вуоксинский массив сложен в основном гранодиоритами и граносиенитами.

Выборгский анортозит-гранитный комплекс (ранний рифей) представлен в Выборгском массиве, большая часть которого находится на территории Финляндии.

Предполагается, что форма массива – практически горизонтально залегающая пластина, которая образовывалась в несколько фаз (Великославинский, 1995):

- Первая фаза – сиениты – лапее-граниты (Ильинское месторождение облицовочного камня);
- Вторая фаза – кварцевые анортозиты с овоидами розового калиевого полевого шпата;
- Третья фаза – биотитовые и амфибол-биотитовые граниты рапакиви, которые характеризуются наличием овоидальных включений и называются – питерлиты;
- Четвертая фаза – трахитоидные биотитовые граниты, содержащие меньше овоидов, чем граниты второй фазы;
- Пятая фаза – дайки пегматитов и аплитов, значительно реже заполненные кварцем жилы, пронизывающие породы практически всего Выборгского массива.

1.3. Месторождения сердобольского гранита как строительного камня

Северное Приладожье славится множеством месторождений гранита, гранито-гнейса, габбро, амфиболита и мрамора раннепротерозойского возраста, на которых раньше добывался камень для строительства и облицовки зданий при заложении Санкт-Петербурга и некоторых других городов, а также для создания колонн, скульптур и мемориалов (Борисов, 2015).

Сохранилось около 130 каменоломен вблизи города Сортавала, в которых добывались гранито-гнейсы, гнейсограниты и амфиболиты, в основном слагающие Сортавальский гранито-гнейсовый купол. Множество месторождений разрабатывали блоки гранито-гнейсов и гнейсогранитов бордового и розово-серого цвета в северной части г.Сортавала, черные амфиболиты и амфиболовые сланцы в центральной и южной частях города, а также амфиболитовые дайки и гранито-гнейсы на юге. Помимо Сортавальского купола, известны бордовые гнейсограниты Кирьявалахтинского купола и темные, почти черные габбро-диориты и габбро в районе Кааламо, которые добываются на щебень и поныне. Однако наиболее широко применяемым сырьем является серый огнейсованный средне- и мелкозернистый плагиогранит, называемый «сердобольским гранитом».

Рассматриваемый гранит первоначально разрабатывался на северо-западе о. Риеккалансаари, недалеко от д. Нукутталаhti на расстоянии 3 км от г. Сердоболь,

который позднее был переименован в Сортавалу (рис. 3). Добываемые на каменоломнях «Нукутталахти» блоки гранита в основном шли на строительство г.Сортавала, но, тем не менее, некоторая часть камня вывозилась в г.Санкт-Петербург. Менее объемная добыча велась десятком траншей/полутраншей к югу от упомянутых выше каменоломен, в Синиля. Разрабатываемый там камень применялся локально в г.Сортавала. Подобные выработки велись также на соседнем о. Ваннисенсаари и мысе Импиниemi Ладожского озера (являются действующими и поныне), но, в отличие от предыдущих каменоломен, получаемый гранит отправлялся в г.Санкт-Петербург (Борисов, 2015).

Наиболее масштабные работы по добыче сердобольского гранита, как строительного и облицовочного камня, а также используемого в декоративных целях материала, применяемого в Санкт-Петербурге, велись на о. Тулолансаари Ладожского озера, на г.Руотсенкаллио и в Ментселя буроклиновым способом. Самой крупной является каменоломня «Руотсенкаллио», которая находится немного западнее одноименной горы. Траншея уже давно затоплена водой, однако на северо-востоке карьера на поверхность выходят скальные выступы гранита, подверженные процессам биологического выветривания, на которых прекрасно видны некоторые структурно-текстурные особенности породы (Булах А.Г. и др., 2002).

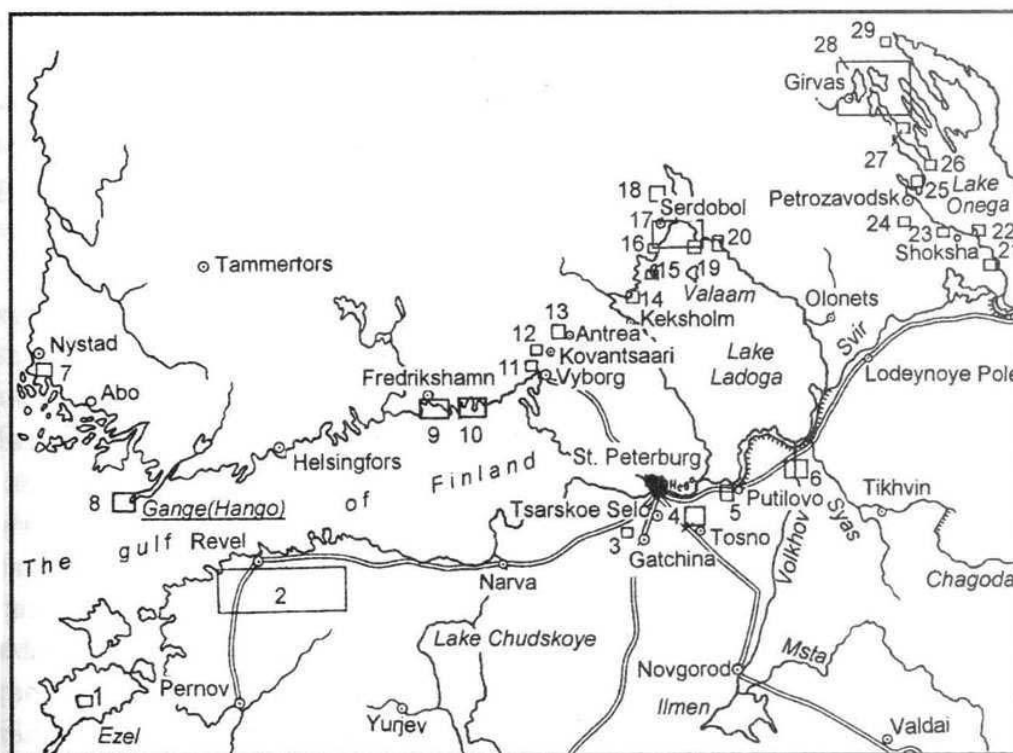


Рис. 3. Места добычи камня в окрестностях Петербурга (Булах, Абакумова, 1987).

Интересно рассмотреть способ добычи камня в каменоломнях на о. Тулолансаари, которая началась еще в 1770-1780-е годы после подписания Екатериной Великой соответствующего указа. Первым делом выбирался подходящий для разработки блок, который должен был обладать следующими свойствами: однородностью, плотностью, отсутствием трещиноватости. После этого с помощью молотка и зубила размечалась граница будущего монолита. По контуру в образовавшихся бороздах высверливали небольшие отверстия с помощью бура, по которому сверху ударили тяжелым молотом. Затем необходимо было отчленить желаемый блок от основного массива пород, что делалось с помощью клиньев, при забивании которых образовывались трещины, отделяющие монолит от коренного выхода. Для простоты транспортировки полученные блоки тут же подвергались частичной обработке – отесывались ненужные куски породы. Последним шагом на пути к использованию камня для строительства Санкт-Петербурга являлась перевозка полученных блоков по Ладожскому озеру и Неве на парусных судах. Сердобольский гранит добывался таким образом вплоть до 1939 г., после чего с 1998 г. упомянутые выше каменоломни признаны памятником истории горного дела (Борисов, 2015).

Помимо сердобольского гранита, стоит также упомянуть о бордовом, незначительно огнейсованном «валаамском» граните, добываемом на островах Ладожского озера – Сюскюянсаари, Путсаари, Тилькусаари, Валаам и Ювень, который также использовался при строительстве Санкт-Петербурга. На данный момент, наиболее известным является месторождение на о. Сюскюянсаари, где несколько каменоломен специализируются на добыче валаамского гранита. В некоторых местах гранит пронизан черными амфиболитовыми дайками, которые также разрабатывались Валаамским монастырем для местного пользования. В отличие от гранита о. Сюскюянсаари, гранит о. Путсаари имеет пепельно-серый цвет и часто называется «монастырским» камнем. Его применение в Санкт-Петербурге ограничено, но от этого не менее важно. Более того, на о. Валаам разрабатывались габбродолериты, которые, однако, только там и использовались.

Еще одним важным для практических целей камнем является ювенский мрамор, добываемый на о. Аресаари с 1769 г. Светло-серый мрамор кальцит-доломитового состава прекрасно подходил для строительства и облицовки Санкт-Петербурга, куда он и поставлялся до 1805 г., после чего его заново стали использовать спустя полвека, но уже только на нужды Валаамского монастыря. Каменоломня «Ювень» занимает более половины площади острова, названного позднее Калккисаари.

Еще даже более известным, чем ювенский мрамор, является, так называемый, рускеальский мрамор. История каменоломен по добыче данного камня имеет длительное

развитие. Первые разработки начались при шведах, но уже с 1769 г. начали добывать мрамор на месторождении «Рускеала-1» для облицовки бывшей столицы – Санкт-Петербурга. Добыча камня проходила в карьерах буровзрывным методом. Большая часть полученного мрамора шла на украшение Санкт-Петербурга, а позднее – и для изготовления декоративных предметов. В период времени с 1870-1939 г. месторождение принадлежало финнам, которые активно использовали камень для производства щебня и извести, что позднее и продолжило осуществляться нашими компаниями. Сейчас на месте крупнейшего карьера по добыче рускеальского мрамора организован «Горный парк Рускеала», который может посетить каждый желающий (Борисов, 2015).

Таким образом, не стоит недооценивать важность и уникальность горных выработок Северного Приладожья, которые могут послужить примером былой добычи камня, а также влияния человеческой деятельности на природные объекты, которые могут быть изучены во многих интересующих нас аспектах.

Глава 2. Камень в условиях городской среды

Изучение истории использования и некоторых особенностей разрушения гранита в городской среде необходимо для наиболее подходящей и правильной реставрации и последующего сохранения каменных объектов, выступающих лицом Санкт-Петербурга. Соблюдений этих мер поможет сэкономить лишние силы, время и средства, необходимые для поддержания каменного убранства города в наиболее хорошем состоянии.

2.1. История использования гранита в Санкт-Петербурге

Невооруженным глазом видно, как много гранита использовано в убранстве Санкт-Петербурга. Этот факт во многом объясняется приуроченностью данной территории к месту сочленения Балтийского щита и чехла Русской платформы. Неординарность геологического положения порождает немалую вариативность горных пород: здесь можно встретить как осадочные, так и магматические, и метаморфические породы. Большая часть интересующих нас магматических пород (в том числе и гранита) встречается к северу от Санкт-Петербурга, на Карельском перешейке, в республике Карелия и на южном побережье Финского залива.

Начало освоению данного региона было положено при заложении Санкт-Петербурга в связи с необходимостью использования камня для строительных целей. Более детальное изучение началось с 1817 года при образовании Российского Минералогического Общества. Чуть позднее была осуществлена первая геологическая съемка прилежащих к городу территорий, в ходе которой было показано расположение основных заводов и каменоломен (Панова, Власов, 2015).

Среди такого многообразия камней, применяемых в убранстве города, обратим внимание именно на граниты, которые выделяются по объемам своего использования. Известно большое количество их разновидностей, взятых из разных месторождений, к ним относятся: граниты-рапакиви, кузнеченский, гангутский, валаамский, каменногорский, ништадтский и, что наиболее интересно в рамках написания данной работы, сердобольский граниты (Панова, Власов, 2015).

На примере центральной части Петербурга можно подметить интересную закономерность: применение определенного вида гранита в убранстве города во многих

случаях имеет как будто радиальную в плане структуру. Это связано с этапностью в использовании каждой из разновидностей камня. Таким образом, внутренняя центральная часть города сложена гранитами-рапакиви, затем начался период использования кузнеченского гранита при строительстве города, и, наконец, изучаемого сердобольского гранита.

Неоспоримо, что наиболее известным из всех перечисленных видов гранита является гранит-рапакиви. Этот камень применялся, как уже говорилось выше, при строительстве и декорировании в основном центральной части города. Гранит имеет необычную структуру: на фоне мелкозернистой основной массы выделяются овоидальные кристаллы калиевого полевого шпата, которые окружены каймой серо-зеленоватого плагиоклаза. Гранитом-рапакиви выложены набережные реки Фонтанки, Мойки, Университетская набережная и некоторые другие набережные Невы; часть мостов, арок, основания фундаментов (например, Мраморного дворца), колонны Казанского и Исакиевского соборов, нижние части монументов (так называемый Гром-камень в основании Медного всадника), различные памятники и другие элементы декора сделаны из этого камня. Кроме того, гранит-рапакиви применялся во внутреннем декоре зданий, например, из этого гранита сделана ванна Баболовского дворца в г.Пушкин (Панова, Власов, 2015).

В отличие от гранита-рапакиви, сердобольский гранит распространен не так широко, но при этом имеет большое значение. Данная разновидность гранита добывалась раньше вблизи города Сердоболя, который ныне переименован в г.Сортавала. Большое количество каменоломен расположено на северном побережье и островах северной части Ладожского озера. Гранит имеет серый цвет, мелкозернистую структуру и однородную или гнейсовидную текстуру. Среди минералов выделяют кварц, биотит и вкрапления полевого шпата на фоне основной массы.

Сердобольским гранитом выложено большое количество набережных, окаймляющих самую центральную часть города, где применялись граниты-рапакиви и кузнеченские граниты. Вследствие своих свойств, таких как серый цвет, однородность и массивность, камень активно использовался на контрасте с более яркими материалами, что выгодно подчеркивало их цвет. Примером такого использования серого гранита является Мраморный дворец, где камень гармонирует с отштукатуренными в необычном цвете стенами, а также Невские ворота Петропавловской крепости. Аналогично Мраморному дворцу, сердобольский гранит хорошо сочетается со штукатуркой на фасаде Николаевского дворца, что было сохранено при недавней реставрации здания (Булах, Воеводский, 2007).

На данный момент, сердобольский гранит можно встретить повсеместно – фундаменты сооружений, блоки камня при строительстве ледорезов Благовещенского моста, постаменты некоторых памятников, облицовка Казанского собора, Инженерного (Михайловского) замка, Николаевского дворца, колонны портика Николаевского дворца, Иорданской лестницы, знаменитые Атланты в портике Нового Эрмитажа.

Одним из наиболее известных сооружений, при строительстве и облицовке которого был использован сердобольский гранит, является Михайловский, или как его иногда называют Инженерный, замок. Нижний этаж замка со всех сторон облицован мелкозернистым, однородным по строению, темно-серым гранитом, который оттеняет нижнюю массивную часть замка и обеспечивает видимость стабильности, устойчивости здания. При этом такое архитектурно-инженерное решение не кажется неоправданным, так как оно нисколько не портит внешний вид сооружения, а только еще раз подчеркивает игру цветов штукатурки на стенах замка (Булах, Воеводский, 2007).

Стоит также обратить внимание на памятник Екатерине II, который расположен в сквере перед Александрийским театром. Сама статуя отлита из бронзы, но ее постамент каменный – его нижняя часть розовая (гнейсовидный гранит острова Путсари), а верхняя темно-серая, которая и сложена сердобольским гранитом. В виду своего цвета, полировки, блеска и некоторых других характеристик, издавлека кажется, что это не камень, а металл.

И, наконец, наиболее известным примером использования серого сердобольского гранита являются, как уже говорилось выше, Атланты в портике Нового Эрмитажа. Здание Нового Эрмитажа опирается на фигуры 10 атлантов, имеющих серый цвет, однако, как было обнаружено позднее, отличающихся по следующим свойствам: оттенок породы, зернистость, текстура, состав аксессуарных минералов.

Несмотря на то, что большинство фигур высечено из светло-серого среднезернистого гранита, встречаются отдельные атланты, имеющие более темный серый цвет и мелкозернистую структуру. Среди основных породообразующих минералов значительное место занимают полевые шпаты, среди которых доминирует плагиоклаз но некоторые из скульптур имеют серовато-розовый цвет, что связано с присутствием в них микроклина. Некоторые фигуры атлантов пронизаны прожилками или содержат округлые стяжения биотита. Таким образом, наблюдается значительное разнообразие в материале, из которого изготовлены знаменитые атланты, что можно объяснить следующим образом: каждая из разрабатываемых каменоломен добывала, в большинстве случаев, одно тело гранитов, а эти тела, в свою очередь, имели различные, контрастные между собой структурно-текстурные свойства, а также минеральный состав (Морозов, 2008).

2.2. Разрушение природного камня в городской среде

Выветривание, или как его еще называют гипергенез, представляет собой поверхностное преобразование горных пород и минералов на контакте различных оболочек Земли под воздействием физических, биологических и химических факторов (Лукашев, Лукашев, 1975).

Выделяют 2 основных вида выветривания: абиогенное и биогенное (Панова, Власов, 2015). В свою очередь, абиогенное выветривание включает химическое и физическое выветривание. Отдельно рассмотрим каждый из видов выветривания на примере сердобольского гранита.

Под физическим выветриванием подразумевается разрушение породы, при котором образующиеся обломки практически не отличаются по составу от исходной породы. Решающими факторами выступают ветер, колебания температуры, замерзание-оттаивание воды и некоторые другие менее распространенные причины. В зависимости от преобладания одного из перечисленных факторов, выделяют температурное выветривание, связанное с температурными колебаниями как суточного, так и сезонного характера, при которых происходит изменение объема породы, вызывающее появление трещин и дезинтеграцию породы; морозное выветривание, зависящее от замерзания и оттаивания воды, которая перемещается по трещинам в горной породе; ударное действие ветра, представляющее собой чисто механическое воздействие на образец, особенно в условиях крупного города (Панова, Власов, 2015).

Не меньшее значение имеет химическое выветривание, которое заключается в изменении химического и минерального состава породы вследствие влияния на нее действия воды, кислорода, некоторых агрессивных кислот, аммиака, метана и сероводорода. Также следует обращать внимание на тяжелые металлы, некоторые оксиды, соединения вредных и токсичных элементов и другие вещества, содержащиеся в атмосфере Земли в виде пыли. К основным процессам химического выветривания относят окисление, растворение, выщелачивание, гидратацию, гидролиз и карбонатизацию (Панова, Власов, 2015).

Биогенное выветривание отличается от двух рассмотренных выше разновидностей гипергенеза своей прямой связью с жизнедеятельностью растительных и животных организмов. В этом случае процесс протекает постепенно: сначала горные породы заселяются различными микроорганизмами, мхами и лишайниками, которые начинают взаимодействовать с породой, образуя органические кислоты, а также поглощая

минеральные вещества из самой породы. Сформированные условия благоприятствуют дальнейшему развитию высших растений на новообразованной почве (Панова, Власов, 2015).

Понятно, что не все группы организмов способны поселиться на граните, следовательно, необходимо рассмотреть основные виды микроорганизмов-разрушителей гранита, которые наиболее часто встречаются на представленных породах:

- Силикатные бактерии отличаются тем, что они способны растворять силикаты и алюмосиликаты;
- Актиномицеты обитают преимущественно в почве и характеризуются формированием ветвящихся мицелий на определенном этапе своего развития;
- Фотоавтотрофы наиболее непривередливые микроорганизмы, которые заселяют породу одними из первых, так как не нуждаются в органическом веществе;
- Микромицеты, или микроскопические грибы, применяют органическое вещество для получения энергии. Они используют метаболиты и остатки водорослей, лишайников, бактерий для питания. Влияние микромицетов на разрушение гранита имеет химический или механический характер;
- Биопленки представляют собой маты микроорганизмов на подложке из субстрата.

Одиночные микроорганизмы находятся в органическом матриксе, который объединяет их и способствует прикреплению сообщества к породе. Одной из главных причин образования таких пленок может служить загрязнение поверхности камня. Начальным этапом формирования биопленок на поверхности подложки является изменение ее цвета. По этому признаку биопленки разделяют на: темноокрашенные, зеленые, желто-оранжево-коричневые и оранжево-розово-красноватые, окраска которых вызвана присутствием различных соединений и пигментов. Считается, что основная роль в образовании органических пленок принадлежит внешним, а не внутренним, факторам среды.

Также немалое влияние на состояние камня оказывают лишайники, которые представляют собой симбиоз гриба и водоросли. Лишайники легко приспосабливаются к жизни на твердом субстрате и приводят к накоплению влаги и органической составляющей. При этом определенные виды лишайников тяготеют к определенным типам пород. Лишайники оказывают не только чисто физическое, но и физико-химическое воздействие на породу, выделяя органические кислоты, способные растворять минералы и создавать комплексы с катионами металлов. Образующиеся при взаимодействии органических и неорганических кислот соли приводят к разрушению минералов. Гифы лишайников

проникают вглубь породы через межзерновое пространство, проникают в поры гранита, что, в дальнейшем, приводит к разрушению породы.

В местах, где порода уже частично разрушена, создаются благоприятные условия для заселения мхов, травянистых и реже древесных растений. В результате их деятельности происходит расширение пор и трещин, в которых накапливается органический материал, что еще в большей степени приводит к заселению гранита растениями (Панова, Власов, 2015).

В связи с тем, что процессы выветривания в условиях города, то есть техногенной среде, протекают гораздо быстрее под действием катализаторов, то их рассмотрение поможет более детально разобраться в основных геохимических аспектах разрушения гранита. Изучение основных видов выветривания на практическом материале и их фотодокументация способствует накоплению информации и систематизации полученных данных с целью их дальнейшего применения в науке и жизни.

Физическое выветривание

На примере гранита была проведена классификация физического выветривания на типы (Панова, Власов, 2015).

- Огрубление поверхности является наиболее распространенным признаком физического выветривания, который связан с выпадением зерен с поверхности гранита (рис. 4). Все минералы слагают определенный ряд устойчивости к выветриванию. Таким образом, кварц относят к весьма устойчивым минералам, калиевые полевые шпаты, кислые плагиоклазы и мусковит – к устойчивым, средние плагиоклазы, пироксены и амфиболы – к неустойчивым, основные плагиоклазы, биотит и хлорит – к весьма неустойчивым.

- Впадины и углубления формируются на поверхности породы при потере сразу нескольких кристаллов минерала;

- Отслаивание выражается в отделении тонких пластин гранита вследствие повышения температуры, расширения камня и его последующего выветривания;

- Трещины разделяются на макро- и микротрещины на поверхности, а также трещины внутри гранита. Наличие трещин в добываемой породе может привести к непригодности использования до 80 % гранитного массива. Что касается микротрещин, они видны только в шлифах, затрагивают верхнюю выветрелую корку и практически не распространяются вглубь породы.

- Сколы формируются на месте бывших трещин, что затем приводит к потере целых фрагментов сооружений.

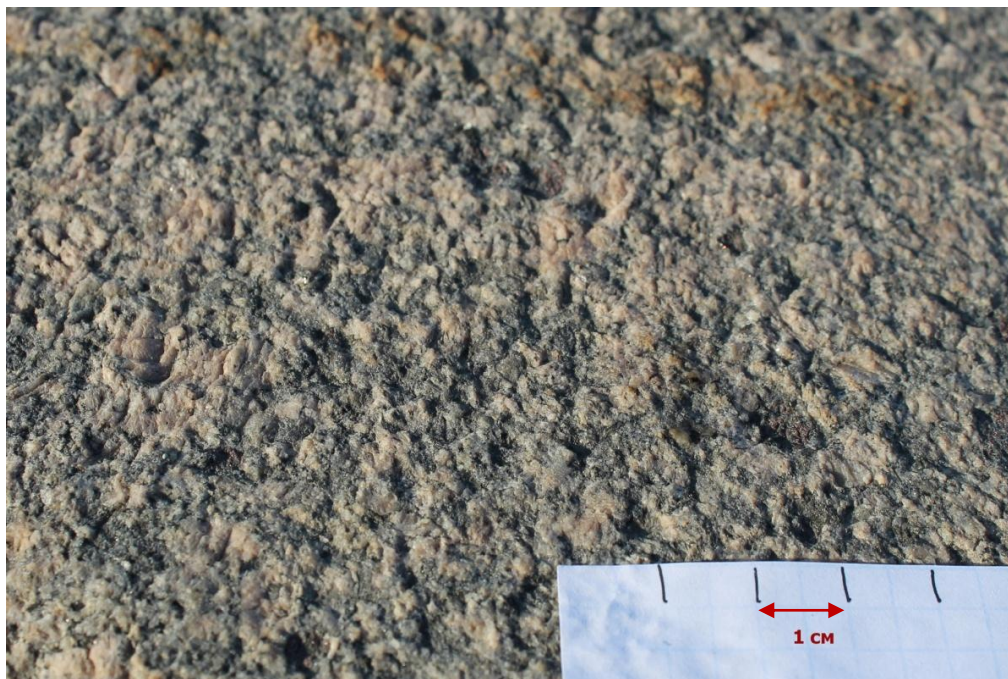


Рис. 4. Огрубление поверхности сердобольского гранита (фото: Прокопец В.).

Химическое выветривание

Еще одним видом абиогенного выветривания является химическое выветривание, которое наглядно проявляется в изменении цвета камня вследствие разложения сульфидов и образования гидроксидов железа, придающих бурую (ржавую) окраску измененным породам (рис. 5).

Действие различных факторов, таких как вода, ветер, температурные колебания, приводит к разрыву механических связей между слагающими породу зернами. При распространении воды, обогащенной газами и различными химическими соединениями, по порам и трещинам создается среда, благоприятствующая протеканию химического выветривания.

Конкретно на примере гранита изучено, что переход от неизменной породы к выветрелой маркируется развитием трещиноватости и заполнением пор гидроксидами железа. Таким образом, трещины в калиевом полевом шпате заполняются глинистыми минералами (рис. 6), по плагиоклазу развиваются пятна гидроксидов железа и глинистых минералов, меланократовые минералы переходят в хлорит и гидроксиды железа.

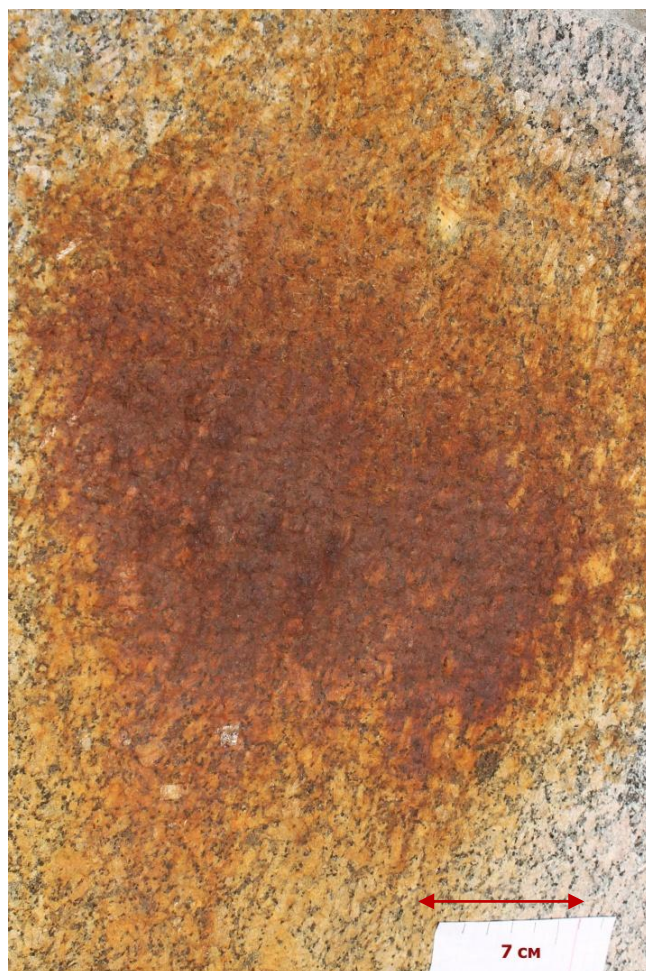


Рис. 5. Химическое выветривание сердобольского гранита (фото: Прокопец В.).

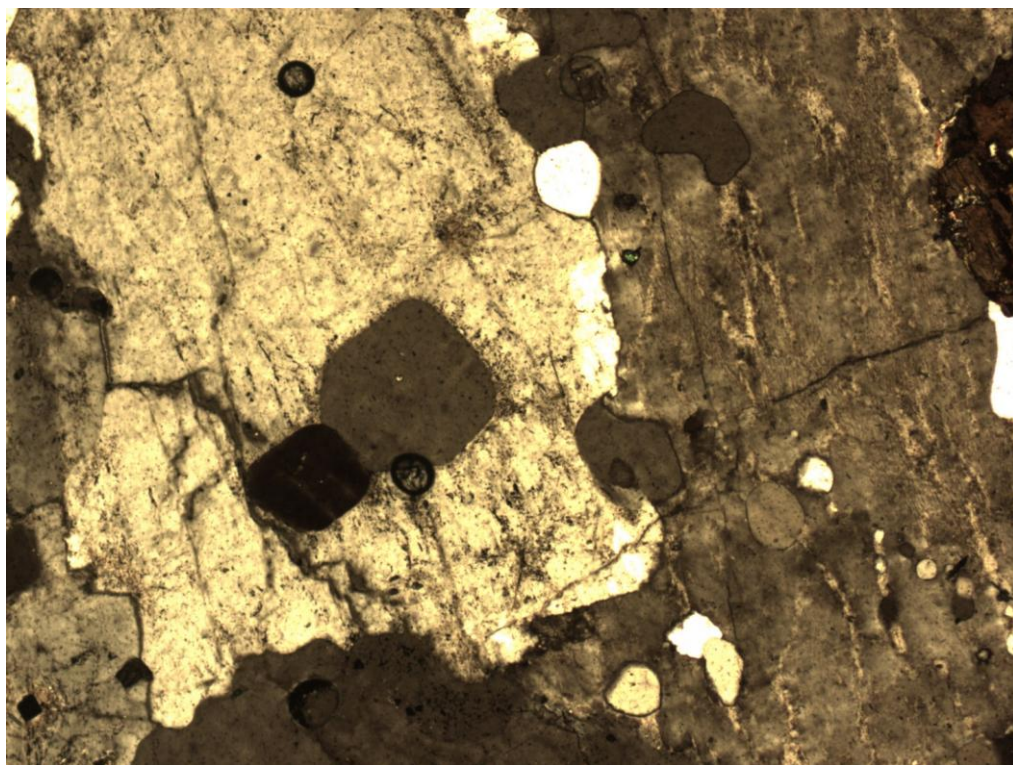


Рис. 6. Пелитизация КФСШ по трещинам (увеличение 50).

Если гранит содержит радиоактивные минералы, то они постепенно распадаются, и вокруг них формируются так называемые «плеохраичные дворники» (рис. 7). Радиоактивность является одним из важных показателей при оценке возможности разработки месторождений. Ряд исследований показал, что в отличие от гранита-рапакиви, имеющего довольно высокие показатели радиоактивности, сердобольский гранит отличается более низкими значениями радиоактивности. Однако, по результатам сканирующей электронной микроскопии, в сердобольском граните также были найдены радиоактивные минералы (например, торит), содержащие в своем составе U и Th.

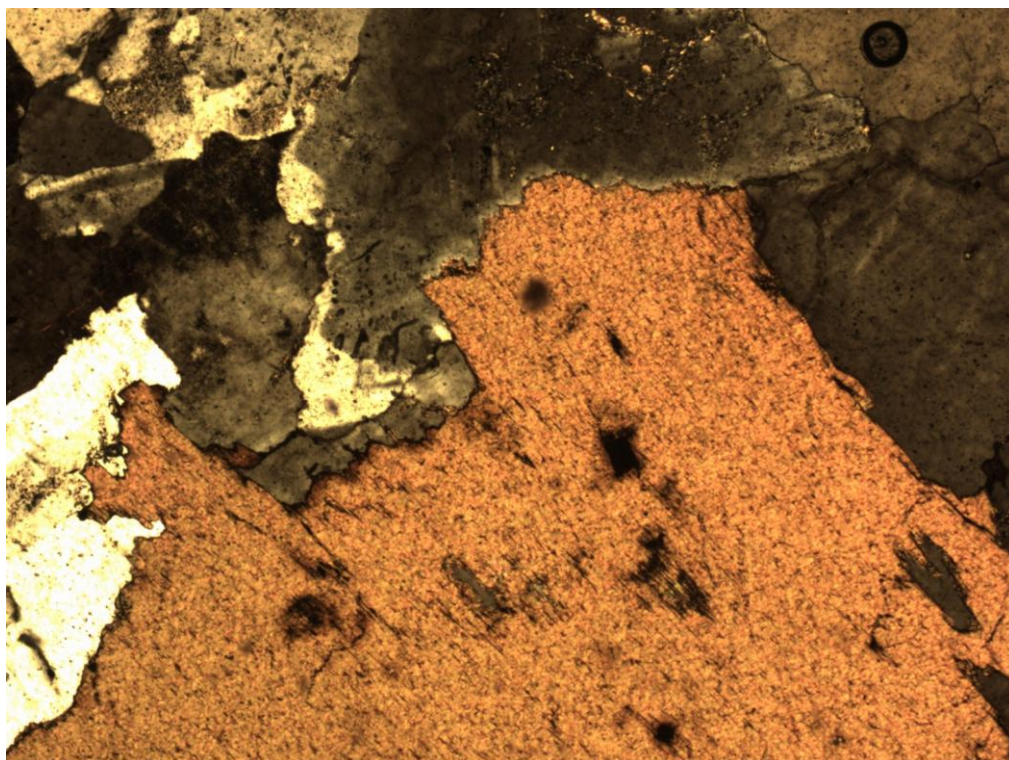


Рис. 7. Плеохраичные дворники вокруг кристаллов циркона в биотите (увеличение 50).

Для того, чтобы охарактеризовать интенсивность химического выветривания породы, были введены индексы выветривания (Панова, Власов, 2015). Эти индексы рассчитываются на основе данных по главным оксидам. При этом считается, что содержание некоторых оксидов практически не изменяется при выветривании, так как они являются стойкими (Al_2O_3 , Fe_2O_3 и TiO_2), а другая часть, наоборот, выносится в процессе гипергенеза (SiO_2 , Na_2O , K_2O , MgO).

Среди наиболее часто встречающихся индексов выделяют CIA – химический индекс изменения (Law, Nesbitt et al., 1991; Price, Velbel, 2002; Bahlung, Dobrzinski, 2009). В его основе лежит представление о том, что при выветривании полевого шпата

происходит изменение его катионов, поэтому формула (1) для его расчета имеет следующий вид:

$$CIA = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O + K_2O + CaO) * 100 \quad (1)$$

Среднее значение для неизмененного сердобольского гранита $CIA = 62,93$, для выветрелой корки - $62,55$. Получилось, что значение этого индекса для неизменной породы выше, чем для выветрелой.

Что касается химического индекса выветривания CIW (Harnois, 1988), то по своему смыслу он напоминает предыдущий индекс CIA , но рассчитывается немного по другой формуле (2):

$$CIW = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O) * 100 \quad (2)$$

Этот параметр принимает значение $81,46$ для невыветрелого гранита и $82,85$ для измененной корки, что отличает его от предыдущего индекса.

Индекс потенциального выветривания WPI (Price, Velbel, 2002) характеризует отношение наиболее подвижных оксидов к неподвижным компонентам и находится по формуле (3):

$$WPI = (CaO + Na_2O + MgO + K_2O) * 100 / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O) \quad (3)$$

Среднее WPI для неизмененного гранита $10,78$, для корки - $11,25$.

Следующий индекс изменения состава ICV (Cox et al., 1995), рассчитывается по формуле (4):

$$ICV = (CaO + Na_2O + K_2O + Fe_2O_3 + MgO + MnO + TiO_2) / Al_2O_3 \quad (4)$$

ICV для неизменных частей гранита принимает среднее значение $0,88$, для выветрелых частей - $0,87$. Значения этого индекса практически не изменяются при гипергенезе.

И последний индекс продуктивности (Price, Velbel, 2002), который показывает увеличение количества кварца при выветривании и может быть рассчитан по формуле (5):

$$PI = SiO_2 * 100 / (SiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + TiO_2 + Al_2O_3) \quad (5)$$

Значение индекса продуктивности для неизменного гранита $PI = 74,22$, для корки $PI = 73,70$, то есть PI для неизменной породы выше, чем для выветрелой.

Более подробные данные по всем индексам выветривания в образцах сердобольского гранита приведены в таблице 1 ниже, где также рассчитаны средние значения индексов для неизменных и выветрелых частей пород и стандартное отклонение по ним.

Таблица 1. Индексы химического выветривания сердобольского гранита и его выветрелой корки.

№ пробы	Индекс химического выветривания				
	CIA	CIW	WPI	ICV	PL
2109	61,49	78,87	11,27	1,01	72,80
2281	64,38	84,04	10,30	0,75	75,65
2134н	61,21	82,18	12,05	0,97	71,66
2134к	61,30	83,39	11,96	0,94	72,53
2282н	63,33	81,77	10,68	0,83	74,95
2282к	64,38	84,04	10,30	0,75	75,65
Среднее, неизм. гранит	62,60	81,72	11,07	0,89	73,77
Среднее, корка	62,84	83,72	11,13	0,85	74,09
σ , неизм. гранит	1,51	2,14	0,76	0,12	1,85
σ , корка	2,18	0,46	1,17	0,13	2,20

Биогенное выветривание

Биогенная составляющая вносит постоянный вклад в процессы выветривания гранита. Биологическое выветривание на примере сердобольского гранита представлено разрушением камня под действием нарастания биопленок, мхов и лишайников, высших растений.

Чаще всего на поверхности сердобольского гранита встречаются биопленки зеленого цвета, которые заселяют различные углубления и неровности поверхности (рис. 8). Разрастанию биопленок благоприятствует повышенная влажность воздуха и их развитие на

тенивых сторонах сооружений. Считается, что большая часть зеленых биопленок на поверхности камня представлена аэрофильными водорослями (Панова, Власов, 2015). Известно, что если поверхность камня чистая, то прослеживается некая приуроченность биопленок к определенным минералам – чешуйкам биотита и наиболее крупным кристаллам полевого шпата. Однако, как видно на практике, вследствие загрязнения поверхности гранита, биопленки разрастаются по всей поверхности равномерно.

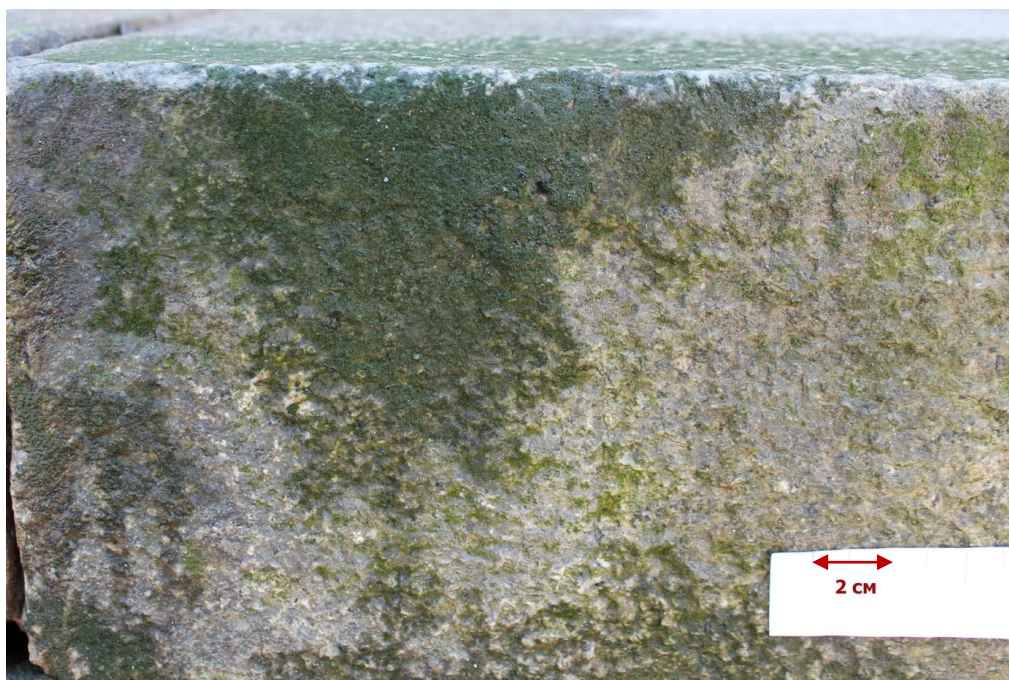


Рис. 8. Зеленая биопленка на поверхности гранита (фото: Прокопец В.).

Кроме биопленок зеленого цвета на поверхности камня также могут образовываться биологические пленки и других цветов, например, серо-черного (рис. 9). Цвет пленок определяется преобладанием определенного вида организмов – черные биопленки образованы микроскопическими грибами, большую часть среди которых составляют анаморфные и дрожжеподобные грибы, и бактериями (Панова, Власов, 2015). Развитие таких биопленок во многом связано с ориентированным направлением стекания воды в местах с повышенной влажностью, а также с уровнем атмосферного загрязнения и осаждения пылеватых частиц на поверхности гранита.

Помимо нарастающих биопленок, на поверхности гранита нередко встречаются лишайники, равномерно покрывающие большую поверхность камня. Лишайники, также как и биопленки, приурочены к неровностям, ложбинкам, трещинам и сколам на поверхности сердобольского гранита, некоторые из которых могут быть связаны с воздействием человеческого фактора.

Развитие живых организмов на поверхности камня приводит к более интенсивному разрушению гранита. Считается, что процессы физико-химического (абиогенного)

выветривания, связанные с температурными перепадами, изменением влажности, соевым воздействием усиливаются влиянием биоты (Булах и др., 2015).

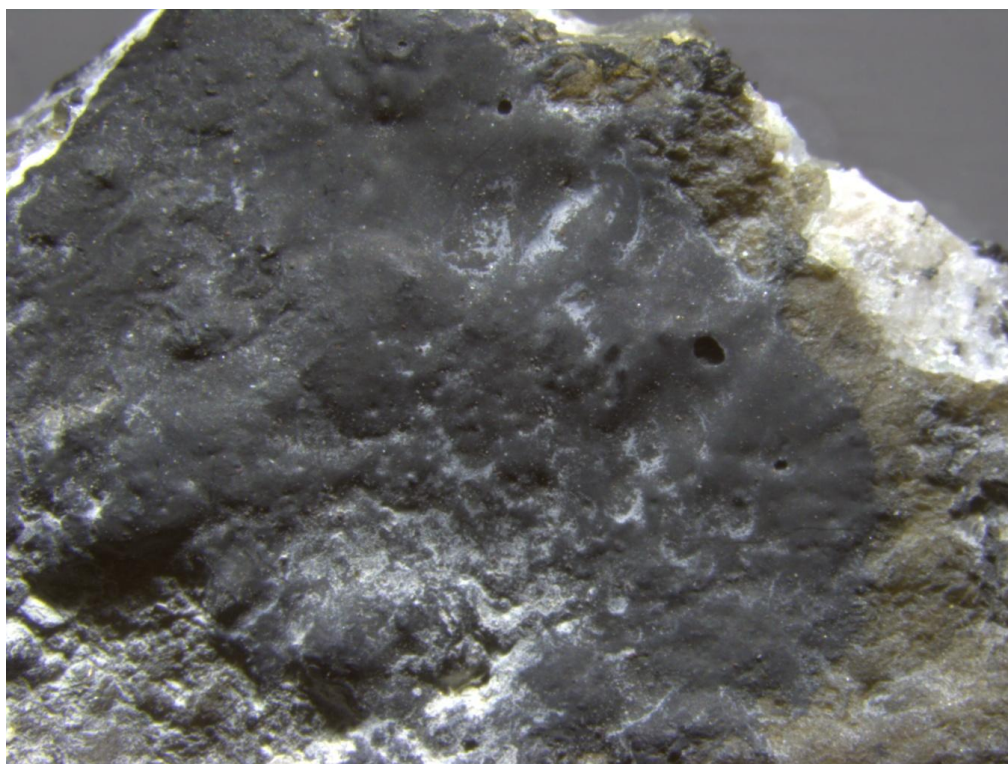


Рис. 9. Нарастание черной биопленки на поверхности гранита (фото сделано с помощью оптического микроскопа).

В отличие от всех предыдущих видов выветривания, антропогенное воздействие напрямую связано с деятельностью человека, которая, в большинстве случаев приводит к неблагоприятным последствиям, и, как результат, к активному разрушению камня. Выделяют непреднамеренное и преднамеренное влияние человека на процессы разрушения гранита. К непреднамеренному воздействию относят загрязнение окружающей среды, в том числе атмосферы Земли, изменение климатических условий, а также экологические проблемы различного характера (Булах и др., 2015).

Рассмотрим наиболее характерные и часто встречающиеся разновидности антропогенного выветривания:

- Осаждение сажи из атмосферы и, как следствие, образование темных пятен, которые приурочены к различным углублениям на поверхности камня;
- Цементация некоторых отсутствующих фрагментов гранита, при которой создается градиент на контакте двух сред (цемент более щелочной), вызывающий разрушение камня, в том числе различную подвижность кремнезема, приводящую к химической деструкции кварца;

- Также цемент оказывает влияние, образуя солевые подтеки, сложенные преобразованным в гипс карбонатом;
- Натёки от различных металлических конструкций, имеющие чаще всего бурую окраску и связанные с оксидами и гидроксидами Fe, но, в некоторых случаях, вызванные новообразованными синевато-голубоватыми минералами Cu;
- Пластические деформации, представленные изгибанием тонких плит, и, что встречается наиболее часто, скалывания на краях гранитных блоков, приводящие к увеличению расстояния между соседними плитами;
- Вандализм в виде надписей на поверхности камня, который в дальнейшем способствует развитию биотопов;
- Катастрофические явления, например, пожары, приводящие к частичному плавлению гранита.

Глава 3. Изучение особенностей выветривания сердобольского гранита

Для исследования основных особенностей разрушения гранита в условиях городской среды было использовано значительное разнообразие методов, позволяющих сделать некоторые выводы о характере выветривания камня. В качестве объекта изучения были отобраны образцы гранита с набережных Санкт-Петербурга, имеющие выветрелую корку на поверхности и неизменные части на глубине. В главе будут рассмотрены поочередно все методы, которые были применены для исследования отличительных черт, преимущественно, химического и биологического выветривания сердобольского гранита, используемого в облицовке и при строительстве Санкт-Петербурга.

3.1. Макроскопическая характеристика

Как говорилось ранее, термин «сердобольский гранит» включает в себя множество петрографических разновидностей камня. Еще несколько сотен лет назад при появлении первых каменоломен по добыче данного вида камня сердобольским гранитом ошибочно называли все породы серого цвета, имеющие равномернозернистую структуру. Таким образом, макроскопическое описание гранита может не помочь в определении конкретной принадлежности камня, но, в любом случае, поможет отбросить явно некорректное определение вмещающей породы, как «сердобольского гранита» (Морозов, 2008).

Для макроскопического описания породы было отобрано 8 наиболее интересных образцов, представляющих собой кусочки пород небольшого размера, одна из сторон которых представляет собой выветрелую корку, а другая является примером неизменной части гранита (плоско полированные с одной стороны образцы). Для каждого образца с помощью оптического микроскопа были сделаны фотографии неизменной и измененной частей. Из полученных фотографий отобраны наиболее информативные и презентабельные, которые и приведены ниже (рис. 10-19).

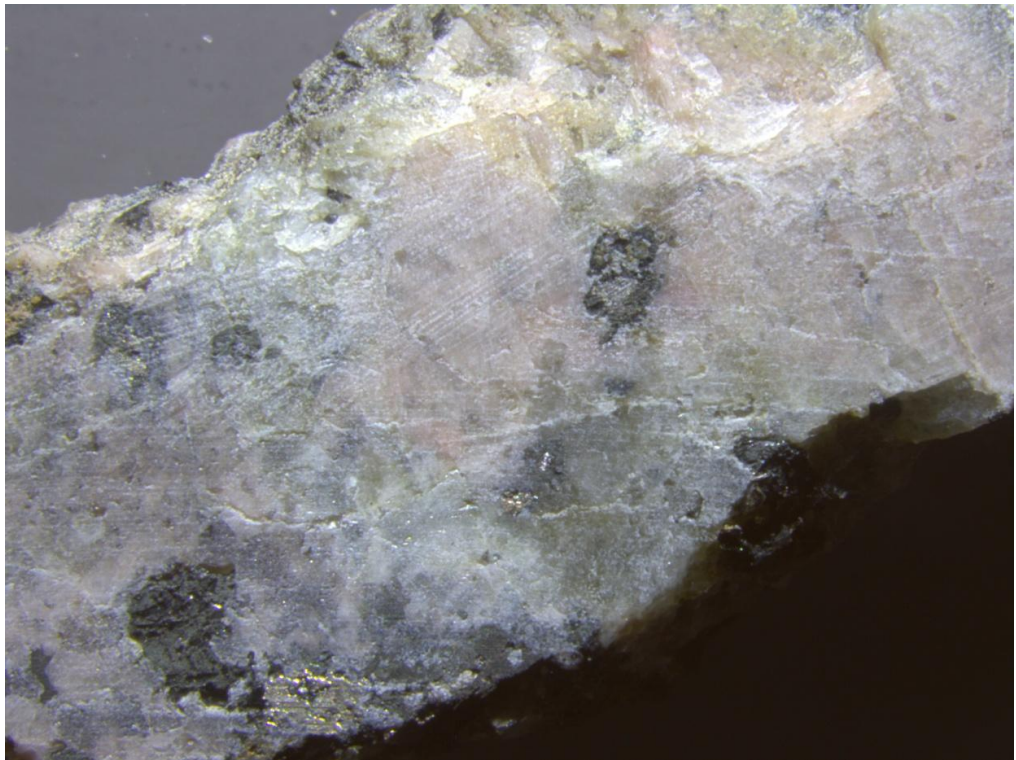


Рис. 10. Неизмененный гранит (проба № 2109н).



Рис. 11. Измененная корка (проба № 2109к).

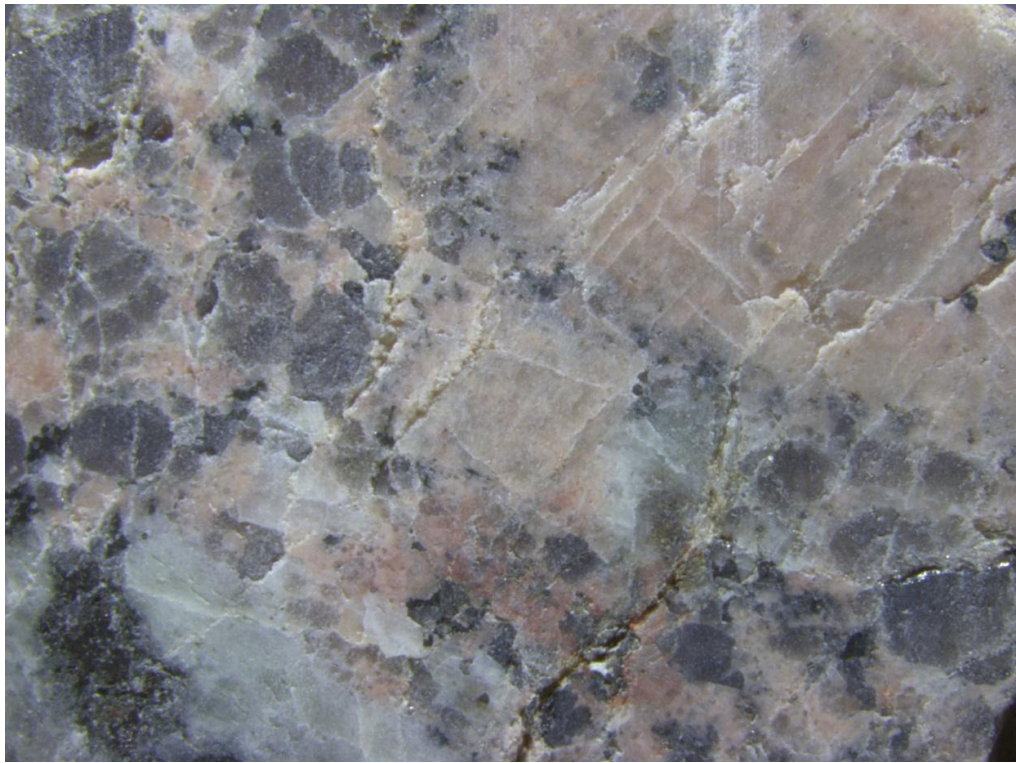


Рис. 12. Неизмененный гранит (проба №2128н).



Рис. 13. Измененный гранит (проба № 2128к).



Рис. 14. Неизмененный гранит (проба №2134н).



Рис. 15. Измененный гранит (проба № 2134к).

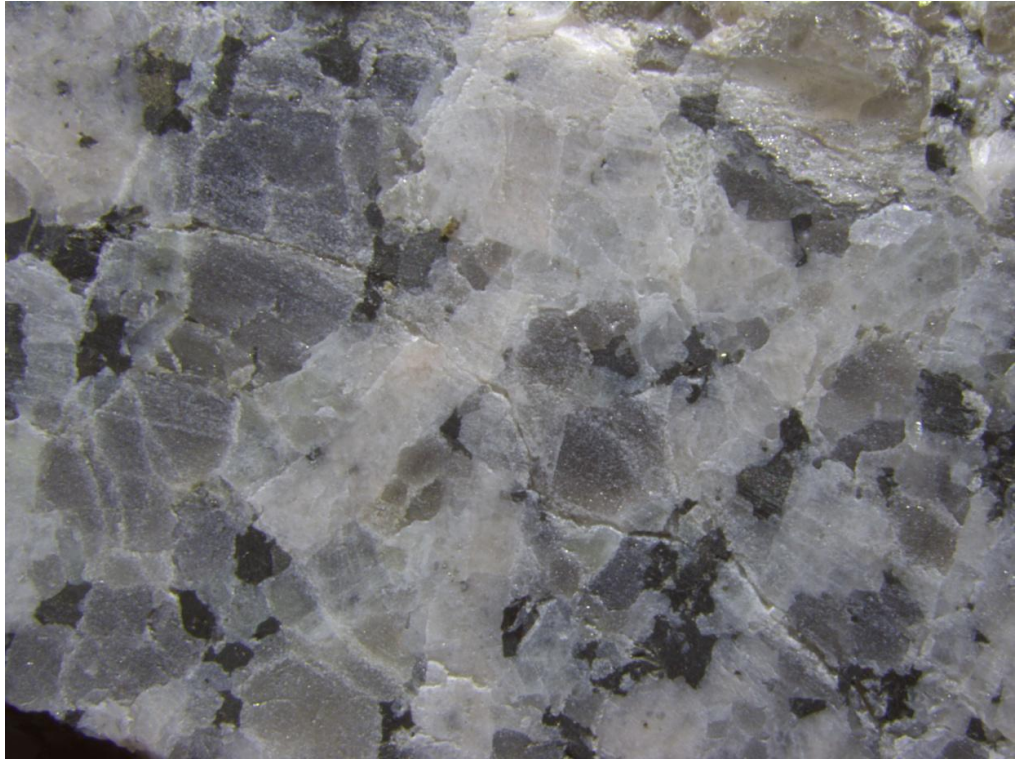


Рис. 16. Неизмененный гранит (проба № 2281н).

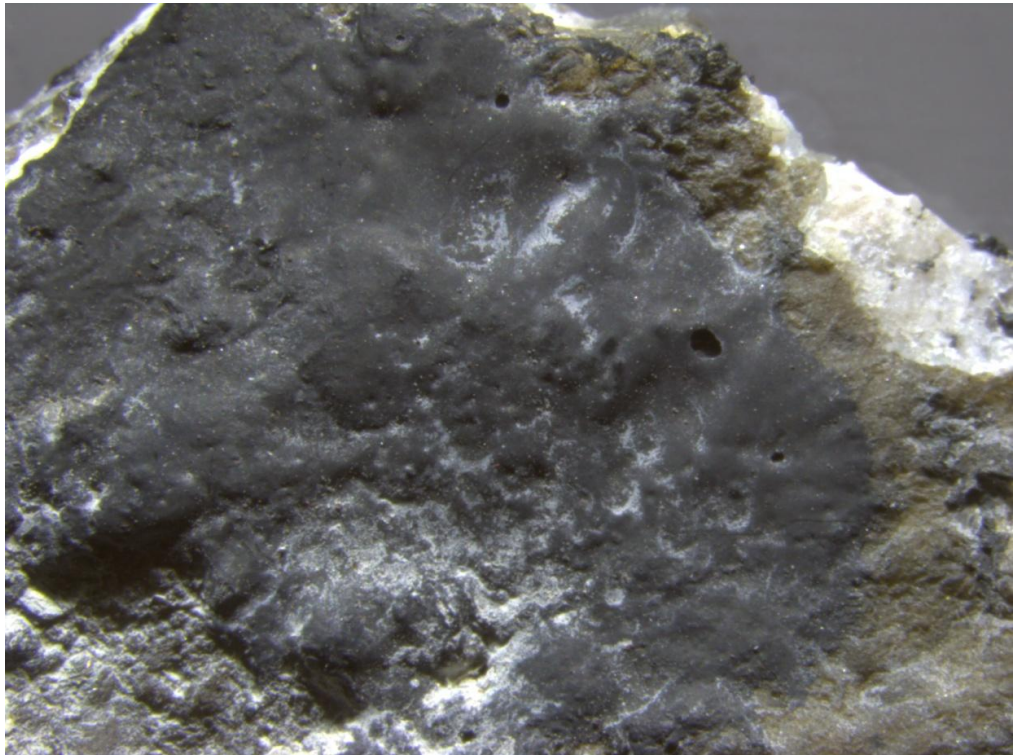


Рис. 17. Измененный гранит (проба № 2281к).



Рис. 18. Неизмененный гранит 2282н.

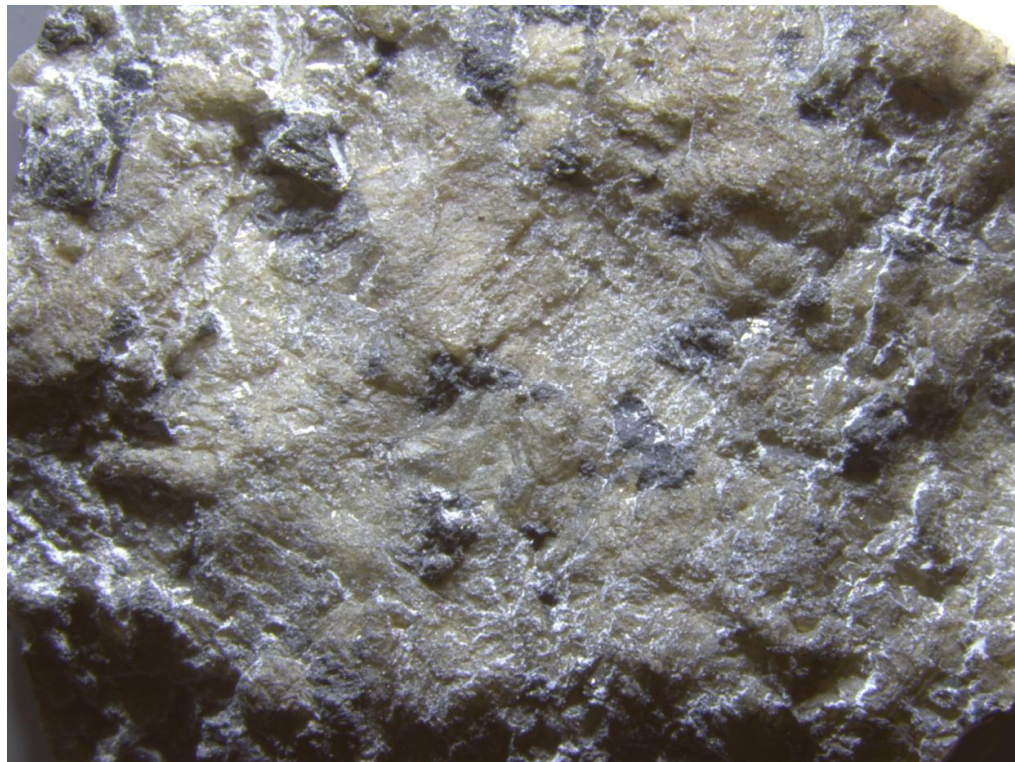


Рис. 19. Измененный гранит 2282к.

На основе полученных сведений было составлено общее описание макроскопических свойств породы, включающее в себя наиболее типичные для изучаемого гранита характеристики. Таким образом, сердобольский гранит средне- и мелкозернистый, состоящий из основных минералов: кварца, биотита, полевых шпатов, среди которых резко преобладают плагиоклазы над калиевым полевым шпатом (точнее микроклином), вследствие чего, цвет породы серый, а именно в нашем случае светло-серый, но изредка может быть слегка розоватым. Текстура однородная, реже гнейсовидная. Среди акцессорных минералов невооруженным глазом видны отдельные включения сульфидов, остальные минералы будут описаны дальше при более детальном изучении пород (петрографические исследования и микрозондовый анализ).

На отшлифованной, не подвергнутой интенсивному выветриванию поверхности хорошо видны такие механические изменения, как трещиноватость и отчетливая спайность у полевых шпатов. Измененные корки на поверхности часто подвержены биологическому разрушению, что проявляется в появлении биопленок зеленого и, особенно, черного цвета (рис. 17), а также «слизи» на поверхности камня (рис. 19). Также некоторые образцы выделяются заметной цементацией с примесью песчаного материала (рис. 15).

3.2. Петрографические исследования

Под петрографическими исследованиями понимают микроскопическое изучение шлифов – тонких срезов породы, для определения структурных и текстурных особенностей камня, а также идентификации минералов в нем. Для выполнения этого вида работ первоначально были получены шлифы, которые затем изучались. В связи с тем, что большая часть шлифов имеет схожие свойства, для описания были подобраны наиболее презентабельные из них (4 шлифа сердобольского гранита № 2109, 2134, 2281, 2282). Так как на данном этапе исследования гранита общие характеристики породы сохраняются, то было составлено комплексное описание сердобольского гранита, отобранного на набережных Санкт-Петербурга.

Сердобольский гранит представляет собой плагиогранит серого цвета с мелко- или среднезернистой структурой и однородной, реже гнейсовидной текстурой. Незначительное присутствие калиевого полевого шпата в граните придает камню розоватый оттенок. Среднее содержание основных породообразующих минералов в породе примерно следующее: около 20-27% кварца, 20-25% плагиоклаза, 30-40% калиевого полевого шпата (микроклина), до 15% биотита и некоторые акцессорные минералы. Полученные данные сопоставляются с

аналогичными параметрами, измеренными для различных типов гранитов по Санкт-Петербургу (табл. 2).

Таблица 2. Минеральный состав (об. %) различных типов гранитов (Булах, Абакумова, 1987).

Граниты	Кварц	Микроклин (ортоклаз)	Плагиокл аз	Биотит	Роговая обманка	Прочие минералы
Рапакиви	20-25	20-70	10-15	5-10	10-15	1-2
Гангутский	25-40	12-38	25-50	2-8	нет	1-1,6
Валаамский	25-35	24-38	35-47	2-4	нет	1-1,5
Антреа	15-25	18-40	30-40	2-20	0-15	0,5-1
Ковантсари	30-35	40-50	10-15	8-10	нет	0,7
Сердобольский	10-45	5-50	15-50	2-15	0-2	1-2
Ништадский	30-35	2-7	47-61	7-8	нет	0,1-0,3

Ксеноморфные зерна кварца распределены в шлифе хаотичным образом: некоторые из них соприкасаются, образуя скопления (рис. 20), другие растут независимо от других минералов, как бы «сквозь» них (рис. 21). Отличительной чертой кварца является его невыраженный рельеф, слабые цвета интерференции и характерное волнистое погасание. Кристаллы плагиоклаза имеют таблитчатую форму; наиболее типичны полисинтетические двойники, которые погасают поочередно при вращении столика микроскопа (рис. 22). Часть зерен серецитизирована, то есть подвержена разрушению по наиболее ослабленным зонам, где образуются мелкочешуйчатые агрегаты мусковита. В некоторых шлифах отчетливо видна серецитизация поперек направления спайности. Калиевый полевой шпат, чаще всего микроклин, формирует субидиоморфные зерна; в большинстве случаев встречаются пертитовые вроски альбита в микроклин (рис. 22). Минерал покрывается коричневым налетом, что вызвано процессом пелитизации, то есть образованием некоторых глинистых минералов. Среди темноцветных минералов встречаются чешуйки биотита коричневого или зеленоватого цвета, имеющие ситовидное погасание (рис. 23-25), редко пироксен ярко-зеленого цвета. Края зерен подвергаются слабой хлоритизации, что связано с ослаблением данных зон на границе раздела фаз. Среди акцессорных минералов были диагностированы: циркон (рис. 26), образующий «плеохраичные дворники» на чешуях биотита, титанит (рис. 27), имеющий сильно выраженный рельеф, некоторые рудные минералы (пирит) и апатит.

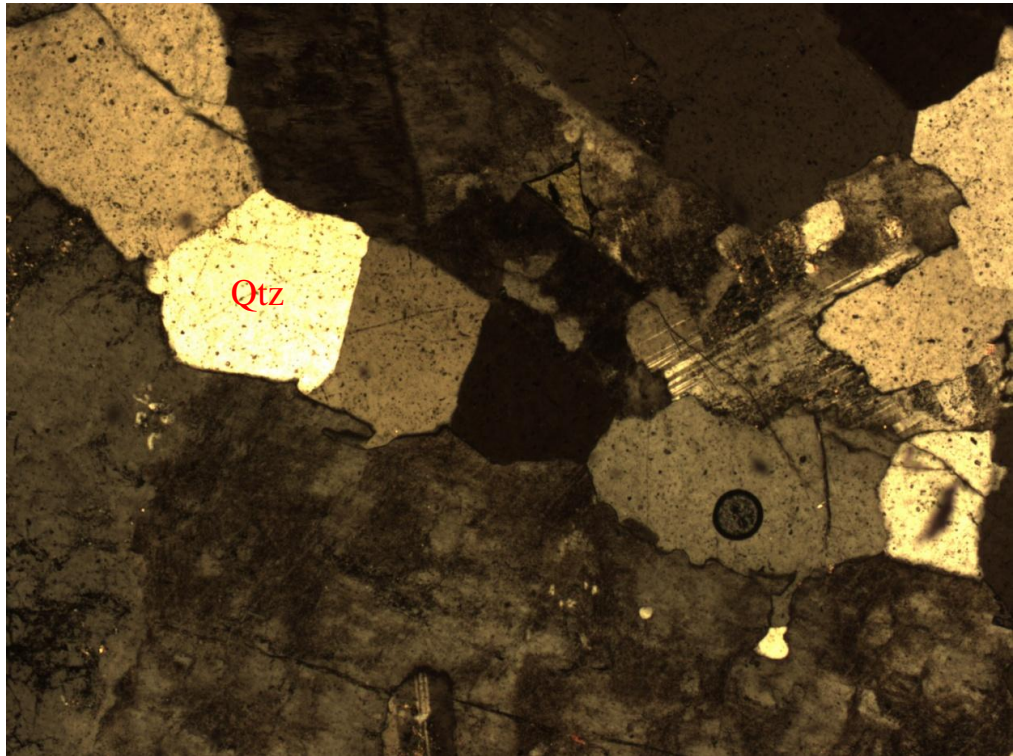


Рис. 20. Зерна кварца в шлифе сердобольского гранита.

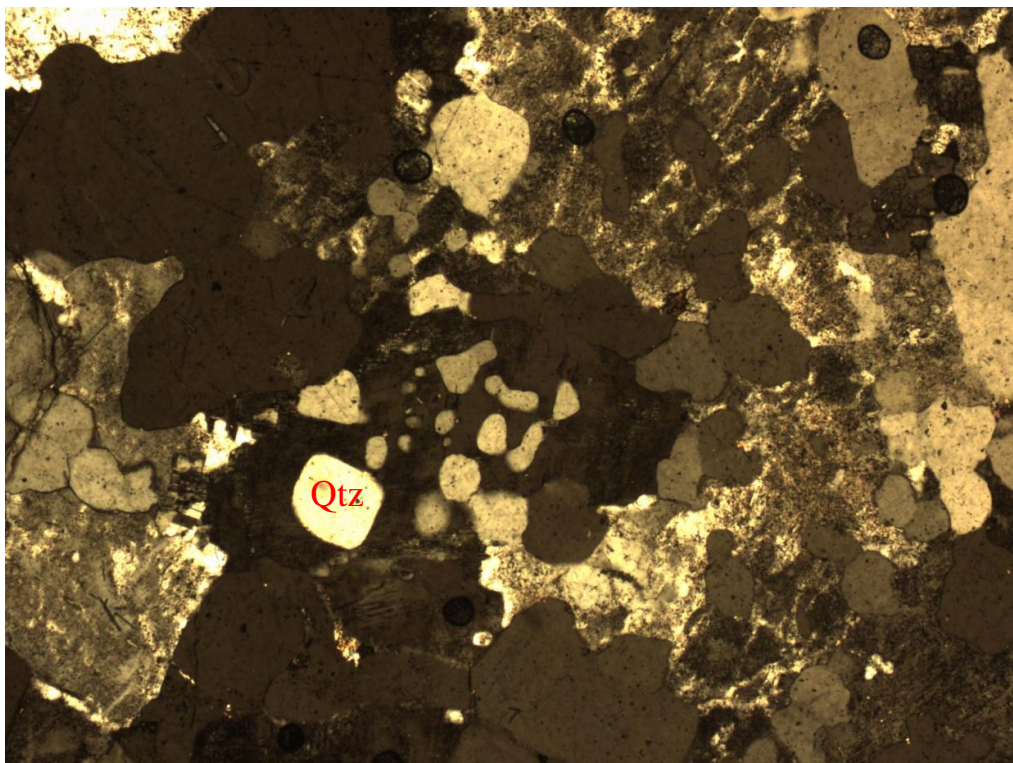


Рис. 21. Скопление зерен кварца в сердобольском граните.

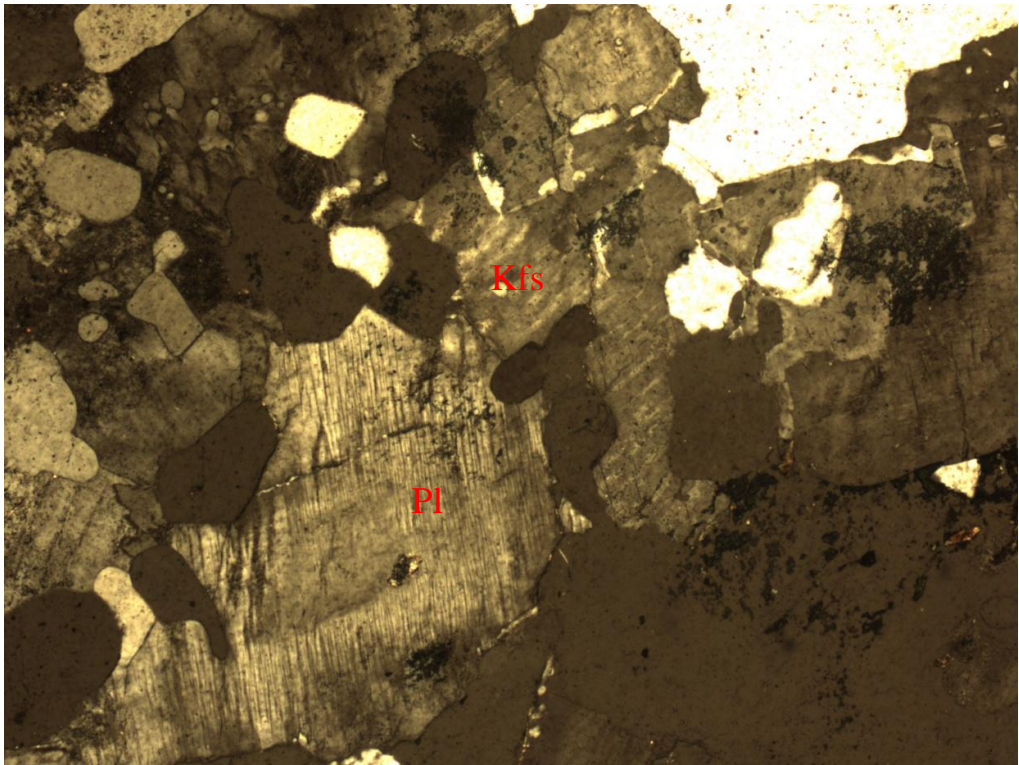


Рис. 22 Полисинтетические двойники плагиоклаза и пертитовые вроски альбита в микроклине.

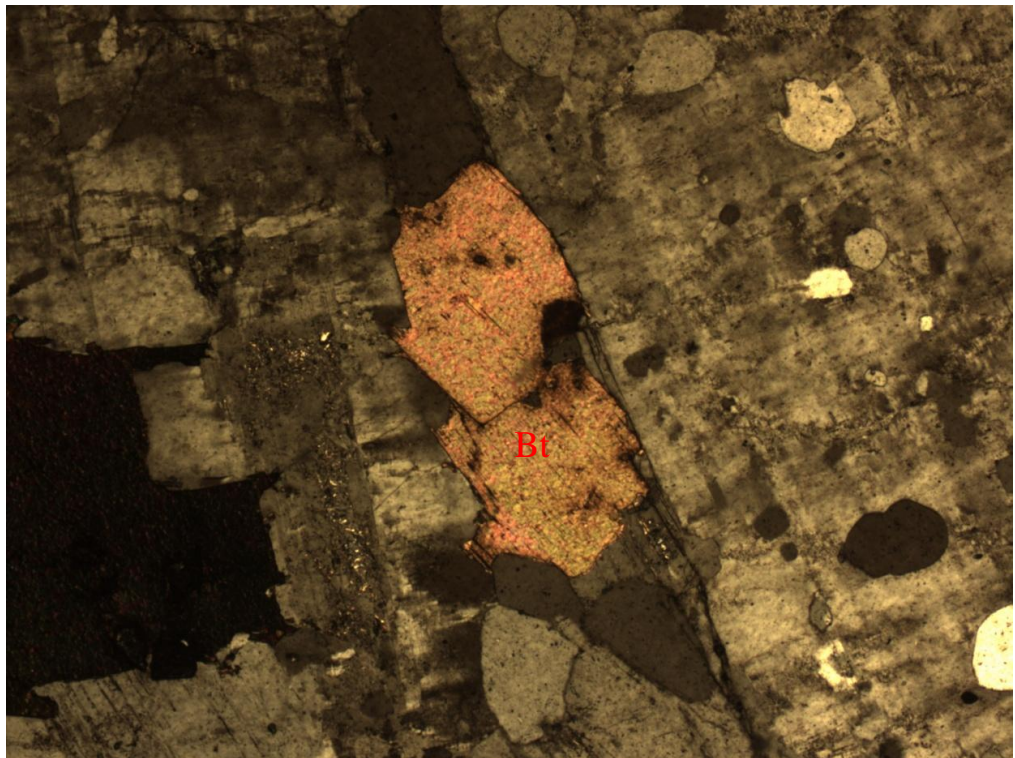


Рис. 23. Чешуйки биотита с ситовидным погасанием в граните.

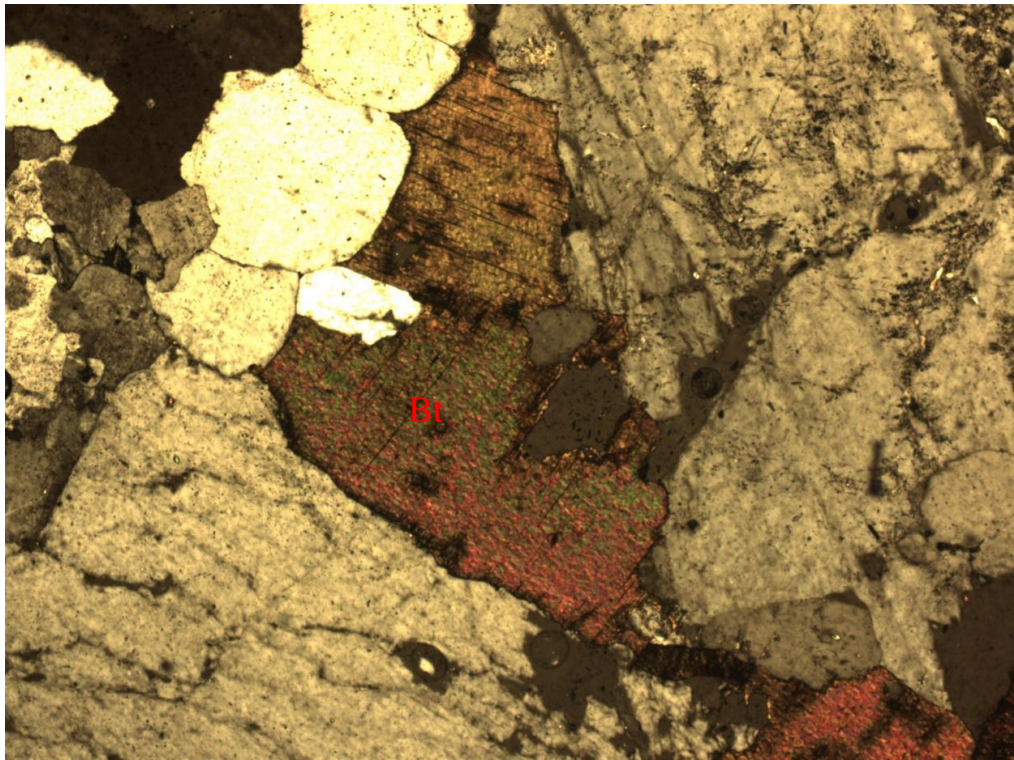


Рис. 24. Зерна биотита в сердобольском граните.

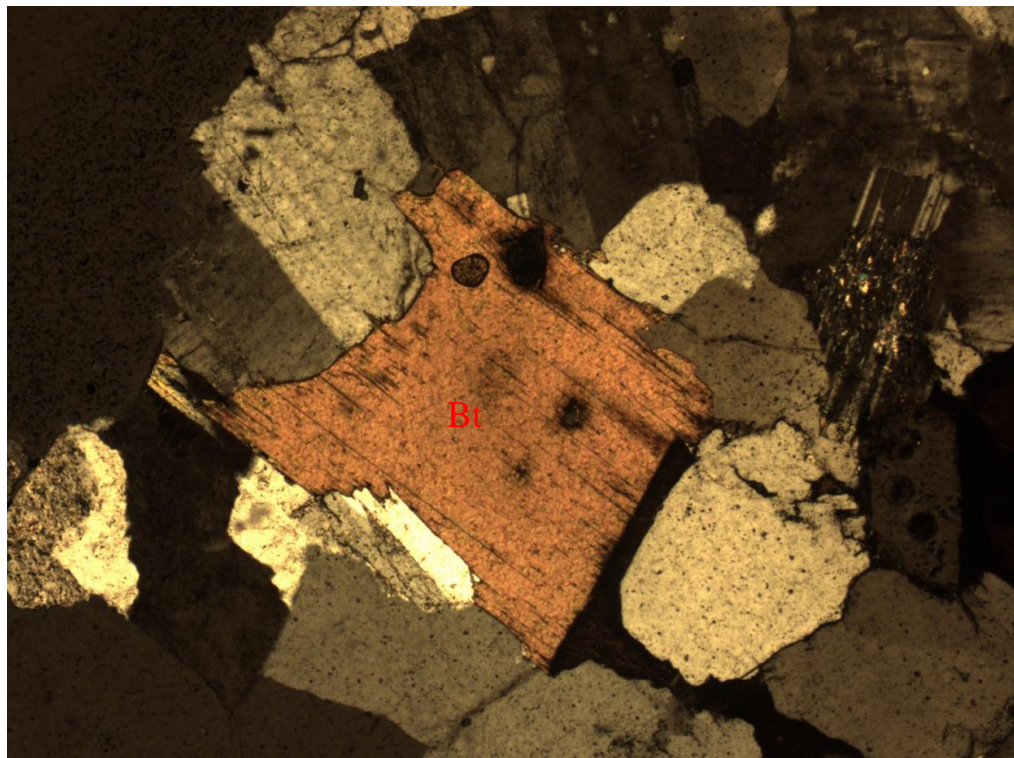


Рис. 25. Зерно биотита с «плеохраичным двориком» внутри него вокруг циркона.

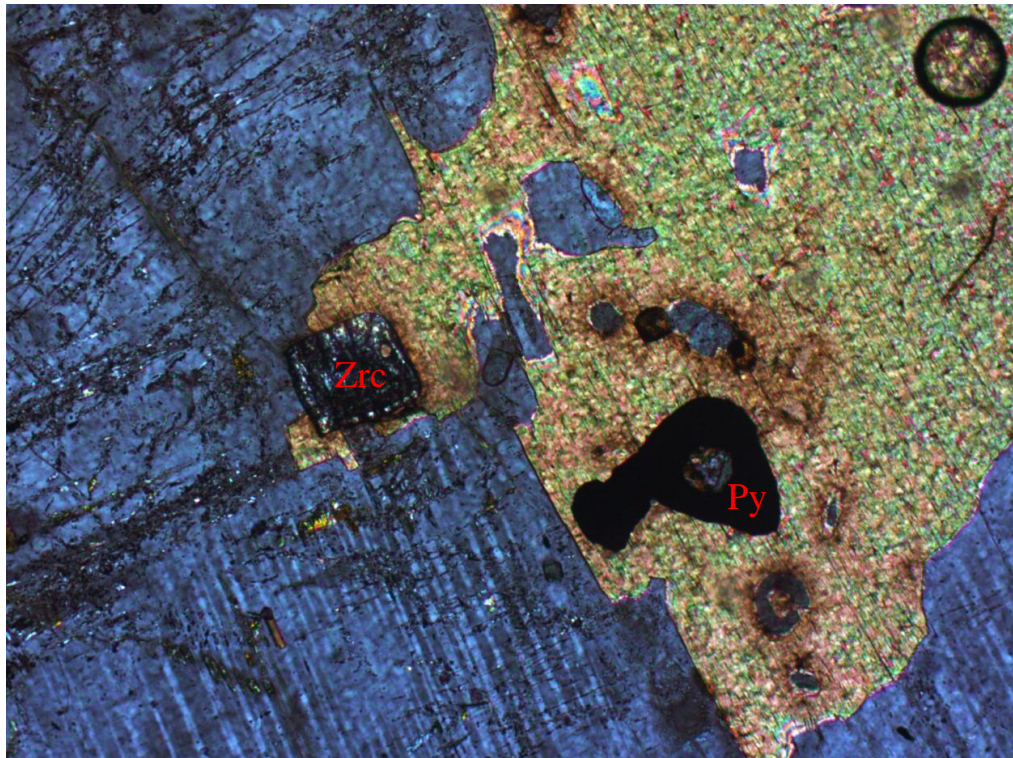


Рис. 26. Кристалл циркона в сердобольском граните.

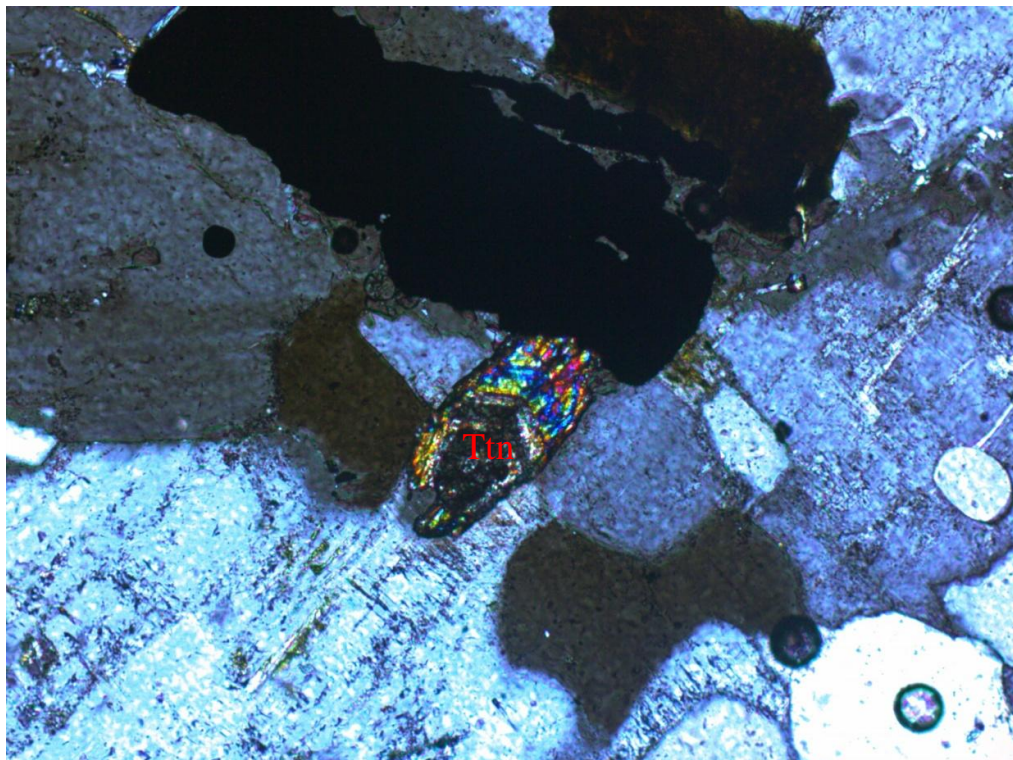


Рис. 27. Зерно титанита в сердобольском граните.

3.3. Сканирующая электронная микроскопия и микрозондовый анализ

С развитием технологий в последнее время все увеличивается интерес к такому легкому в реализации и довольно-таки информативному методу исследований, как сканирующая электронная микроскопия. Сложно переоценить важность применения метода для решения геологических задач, ведь большая разрешающая способность, простота пробоподготовки, возможность изучения рельефных образцов относительно больших размеров, а также широкой диапазон увеличений позволяют получить графическую и аналитическую информацию с высокой точностью. Диагностика минералов микроскопических размеров становится менее трудной задачей, для решения которой необходимо потратить всего несколько минут (Ясников и др., 2013).

Для реализации метода сканирующей электронной микроскопии были использованы образцы сердобольского гранита, имеющие плоскую, хорошо отполированную поверхность с одной стороны, относительно неинтенсивно измененную, и выветрелую корку со второй. Исследовалось 6 таких проб, которые были заранее напылены графитом для получения более четкой картинки и лучших результатов анализа химического состава минералов. Все исследования проводились на настольном растровом электронном микроскопе-микроанализаторе TM 3000 (HITACHI, Япония, 2010), дополненном приставкой энергодисперсионного микроанализа OXFORD, позволяющей проводить измерения состава изучаемого образца (<http://rocmn.spbu.ru/index.php>).

В ходе работы было получено более 100 спектров различных минералов, а также большое количество фотографий хорошей четкости. Далее будут рассмотрены все минералы, определенные с помощью данного метода, начиная с породообразующих и переходя к аксессуарным. Для некоторых минералов, где это возможно и получаются коэффициенты близкие к тем, что должны быть в идеальной формуле минерала, были рассчитаны формулы (в большинстве случаев кислородным методом). Часть измерений недостаточно чистые, так как происходит захват минерала на глубине, поэтому на некоторых спектрах видны элементы, слагающие полевые шпаты, кварц и, возможно, какие-либо еще минералы.

Кварц SiO₂

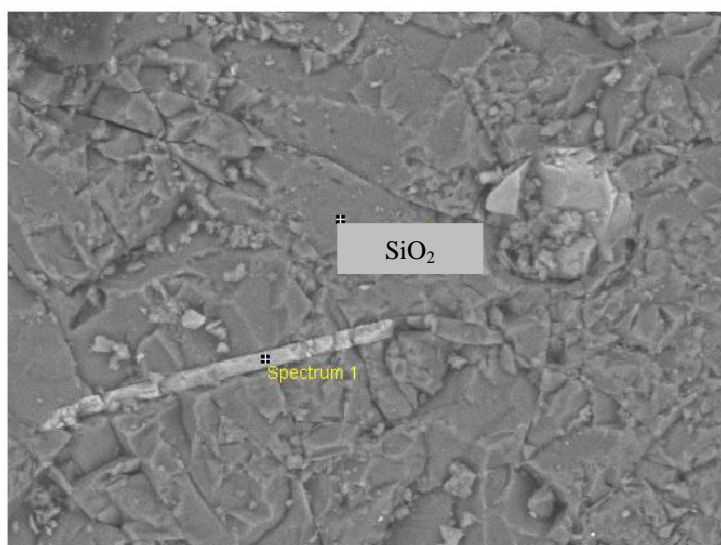


Рис. 28. Изображение кварца, полученное с помощью электронного микрозонда.

Таблица 3. Химический состав кварца.

Оксид	Содержание, %
SiO ₂	100,00

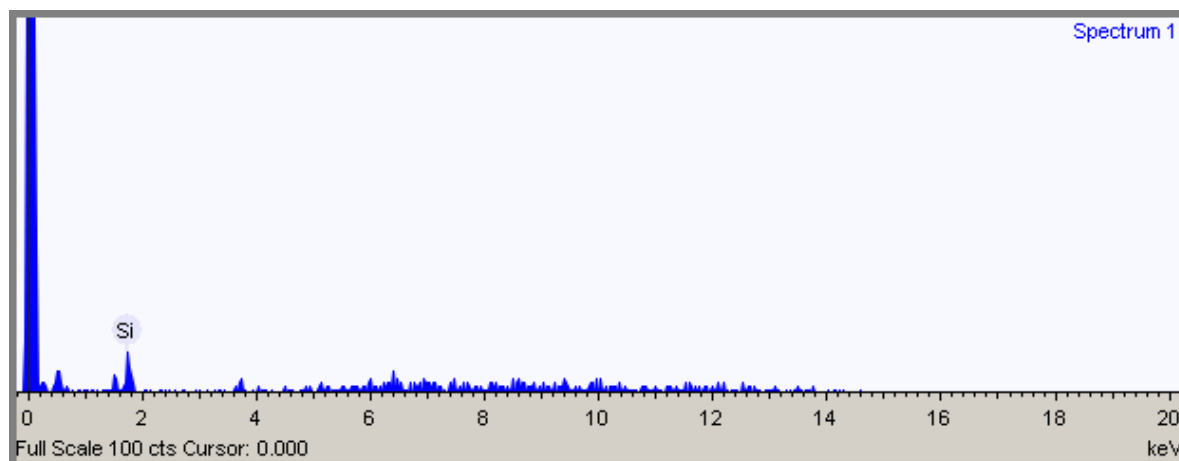


Рис. 29. Спектр кварца.

Калиевый полевой шпат $K(AlSi_3O_8)$

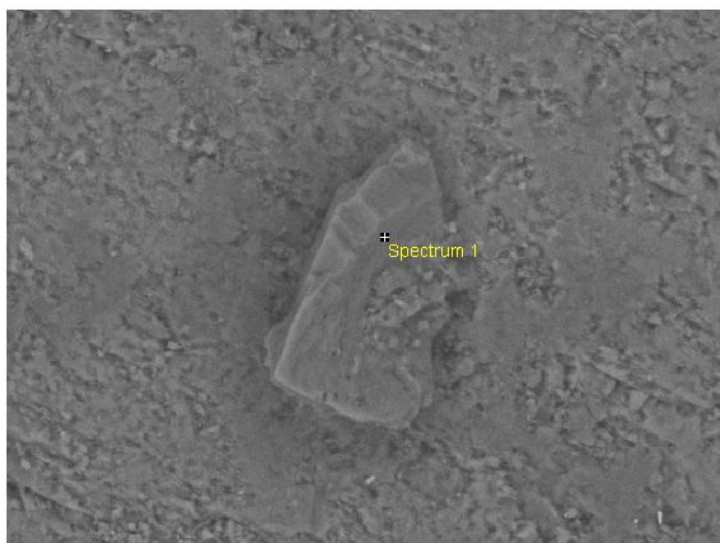


Рис. 30. Изображение КПШ, полученное с помощью электронного микрозонда.

Таблица 4. Химический состав КПШ.

Оксид	Содержание, %
Al_2O_3	13,72
SiO_2	52,60
K_2O	33,68

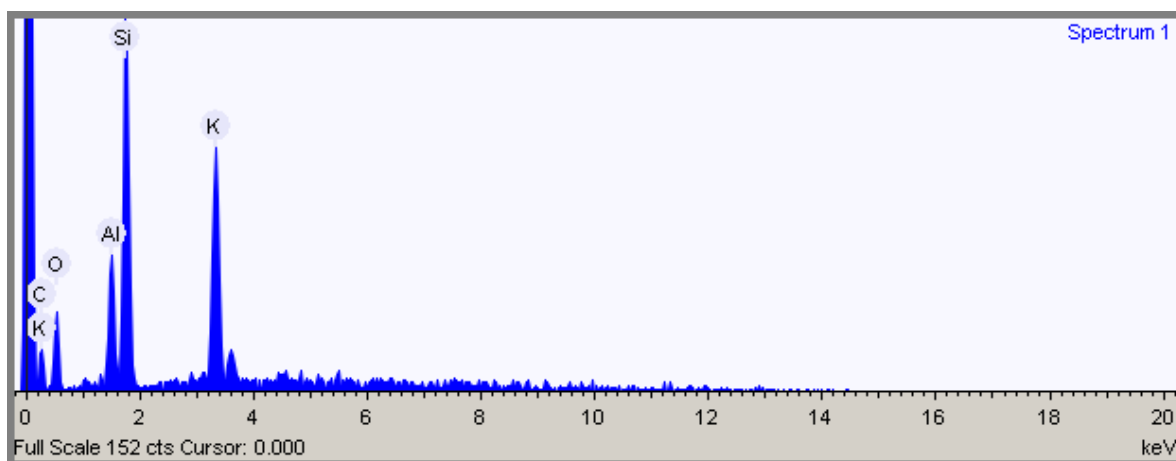


Рис. 31. Спектр КПШ.

Плагиоклаз – рассчитан андезин (№ 39) с формулой $(\text{Na}_{0,43}\text{Ca}_{0,28})_{0,71}(\text{Si}_{3,29}\text{Al}_{0,71})_4\text{O}_{8,15}$

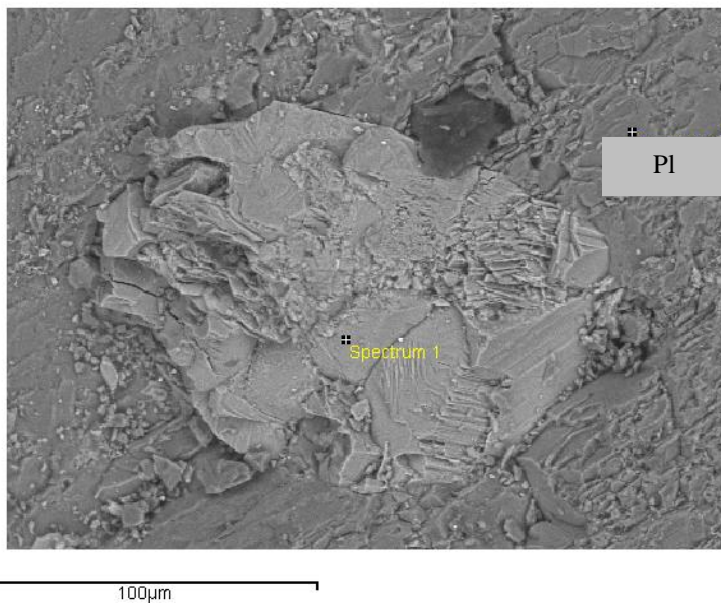


Рис. 32. Изображение плагиоклаза, полученное с помощью электронного микронзонда.

Таблица 5. Химический состав плагиоклаза.

Оксид	Содержание, %
Al_2O_3	23,06
SiO_2	63,26
CaO	5,06
Na_2O	8,62

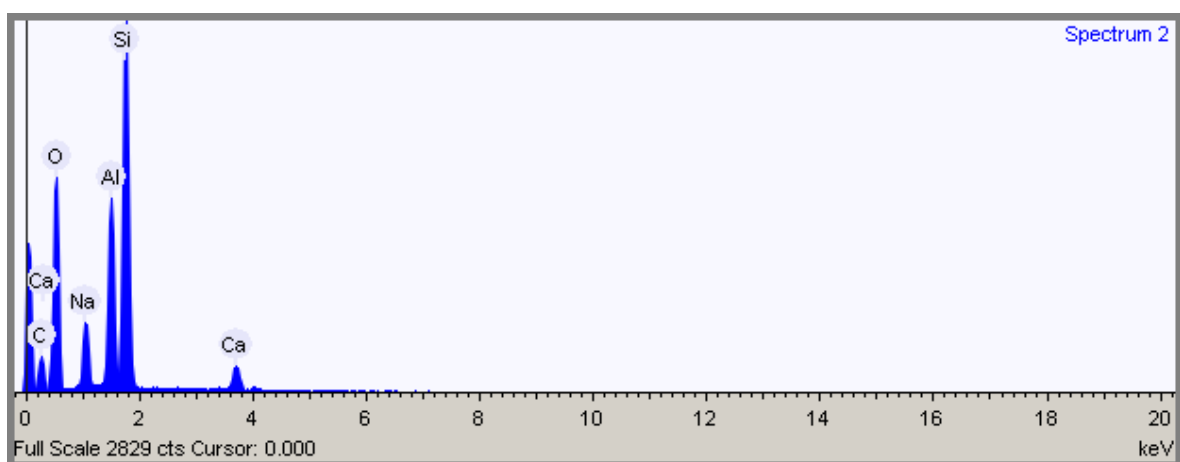


Рис. 33. Спектр плагиоклаза.

Биотит $K(Mg, Fe, Ti, Al, Mn)_3(Si_3AlO_{10})(OH, F, Cl)_2$

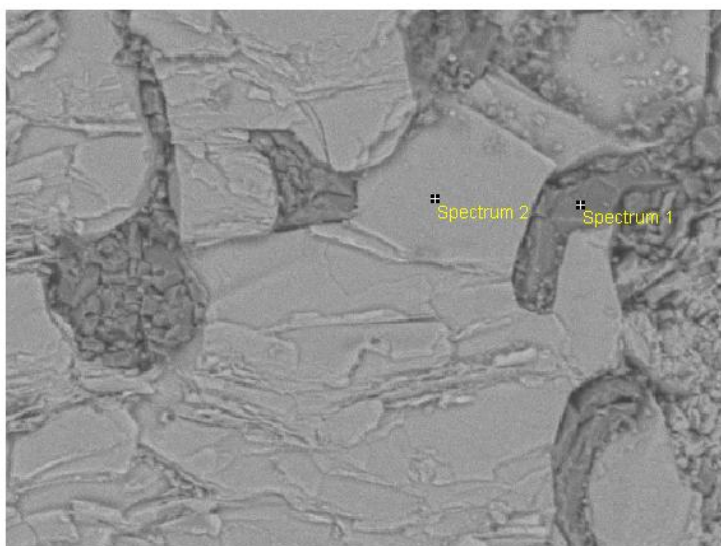


Рис. 34. Изображение биотита, полученное с помощью электронного микрозонда.

Таблица 6. Химический состав биотита.

Оксид	Содержание, %
Al_2O_3	13,67
SiO_2	44,92
MgO	1,81
K_2O	8,55
TiO_2	2,58
FeO	28,48

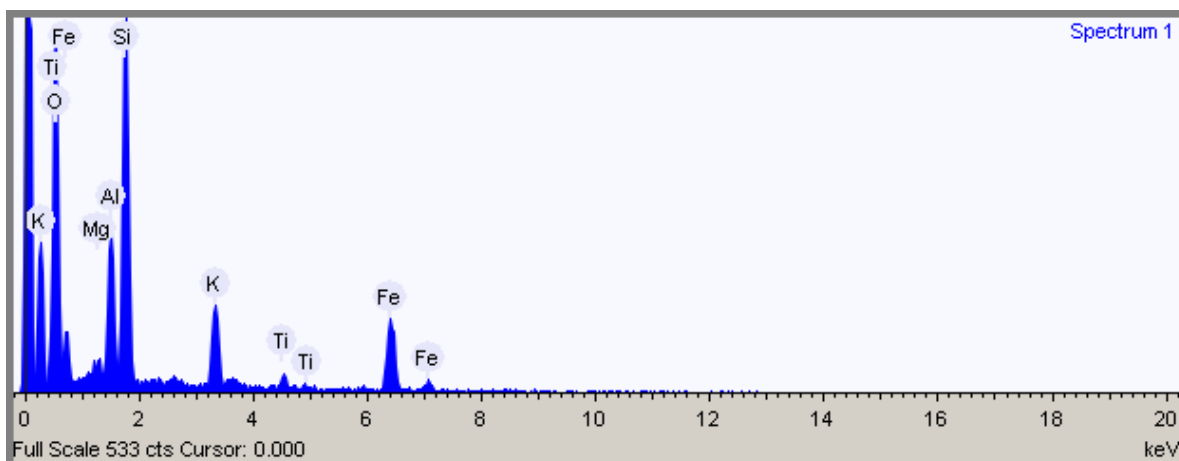
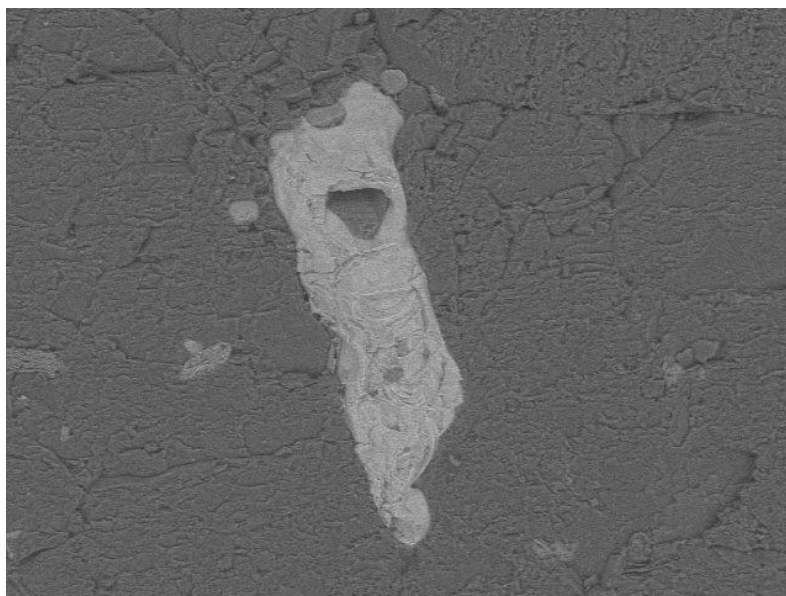


Рис. 35. Спектр биотита.

Циркон $Zr_{0,92}(Si_{1,05}Al_{0,05})_{1,10}O_4$



T.inflata0018 2018/12/13 16:52 HL D4.7 x500 200 um
Umbilical. Zwin

Рис. 36. Изображение циркона, полученное с помощью электронного микронзонда.

Таблица 7. Химический состав циркона.

Оксид	Содержание, %
Al_2O_3	2,67
SiO_2	34,84
ZrO_2	62,49

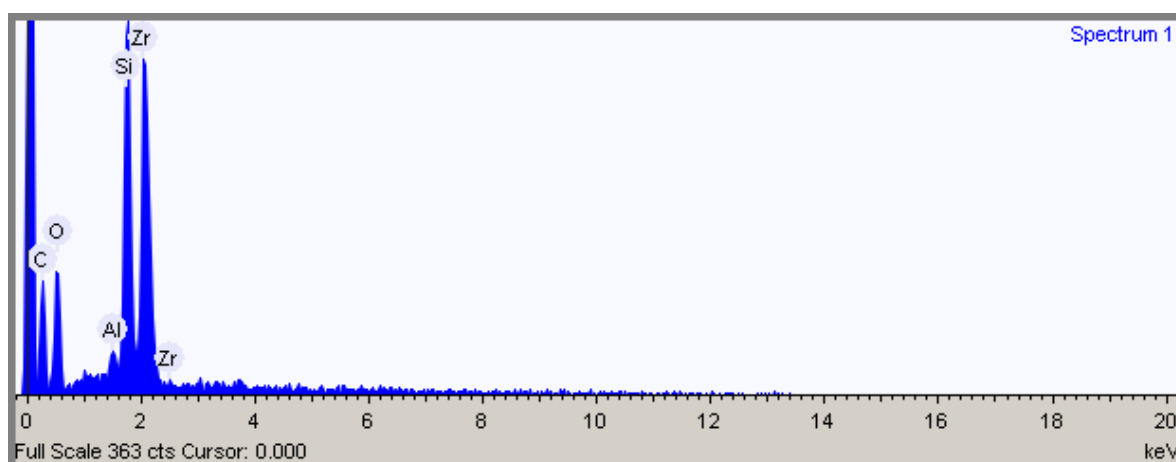
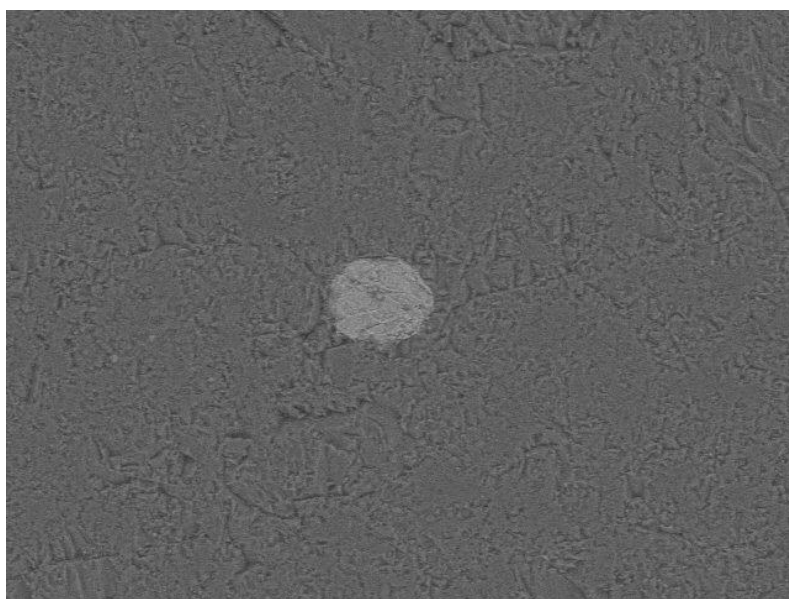


Рис. 37. Спектр циркона.

Альмандин $(\text{Fe,Mn})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$



T.inflata0017 2018/12/13 16:49 HL D4.7 x600 100 um
Umbilical. Zwin

Рис. 38. Изображение альмандина, полученное с помощью электронного микрозонда.

Таблица 8. Химический состав альмандина.

Оксид	Содержание, %
Al_2O_3	3,49
SiO_2	33,04
MnO	2,27
FeO	61,21

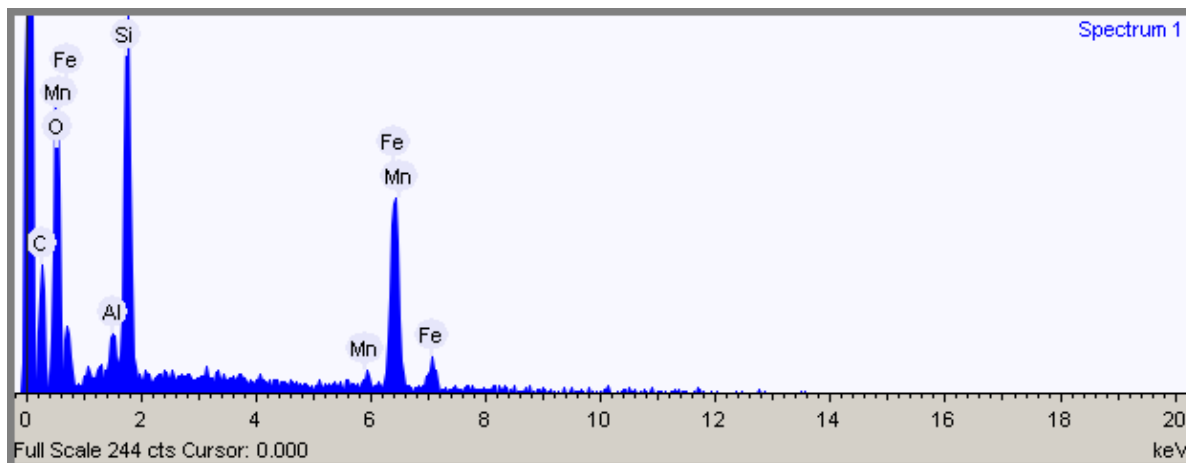


Рис. 39. Спектр альмандина.

Монацит-(Ce) $(\text{Ce}_{0,40}\text{La}_{0,20}\text{Nd}_{0,14}\text{Fe}_{0,13})_{0,87}\text{P}_{1,08}\text{O}_4$

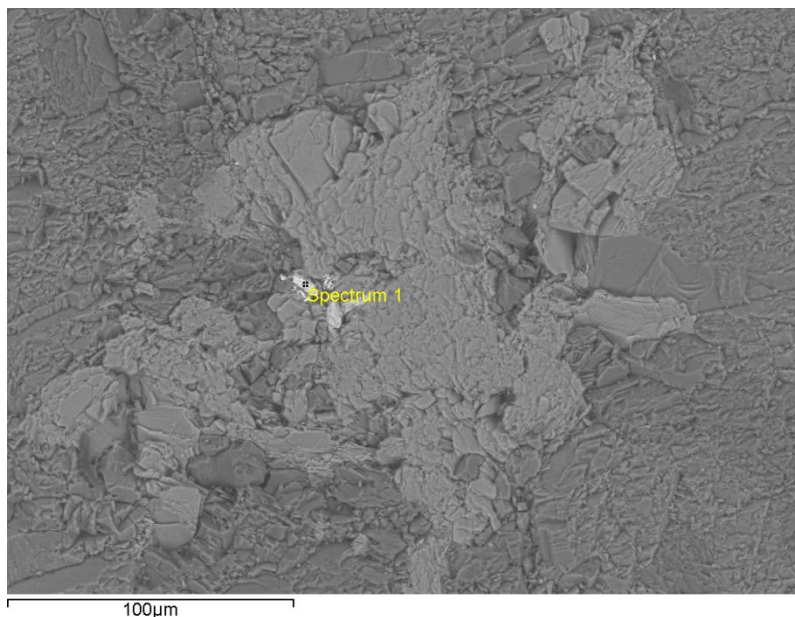


Рис. 40. Изображение монацита, полученное с помощью электронного микронзонда.

Таблица 9. Химический состав монацита.

Оксид	Содержание, %
P_2O_5	30,16
La_2O_3	12,93
Ce_2O_3	25,99
Nd_2O_3	9,21
Fe_2O_3	3,93

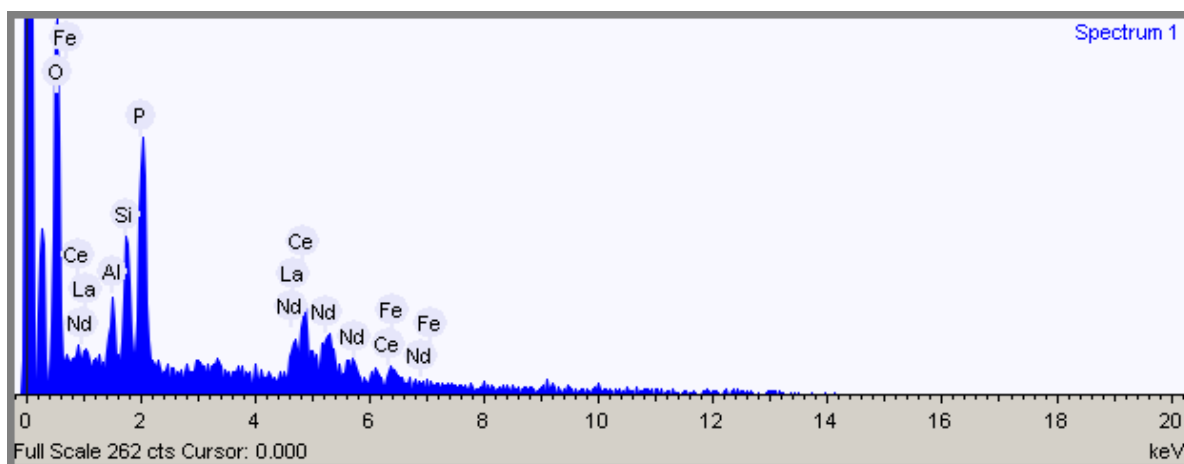


Рис. 41. Спектр монацита.

Торит $(\text{Th}_{0,58} \text{Ce}_{0,13} \text{La}_{0,05} \text{Nd}_{0,04})_{0,80} \text{Si}_{1,26} \text{O}_4$

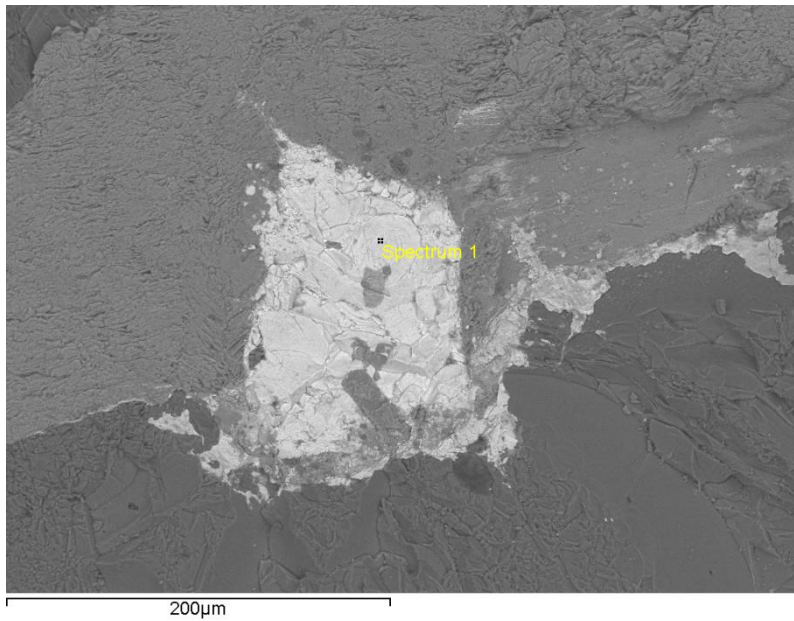


Рис. 42. Изображение торита, полученное с помощью электронного микрозонда.

Таблица 10. Химический состав торита.

Оксид	Содержание, %
SiO_2	20,39
La_2O_3	4,04
Ce_2O_3	11,08
Nd_2O_3	3,35
ThO_2	41,12

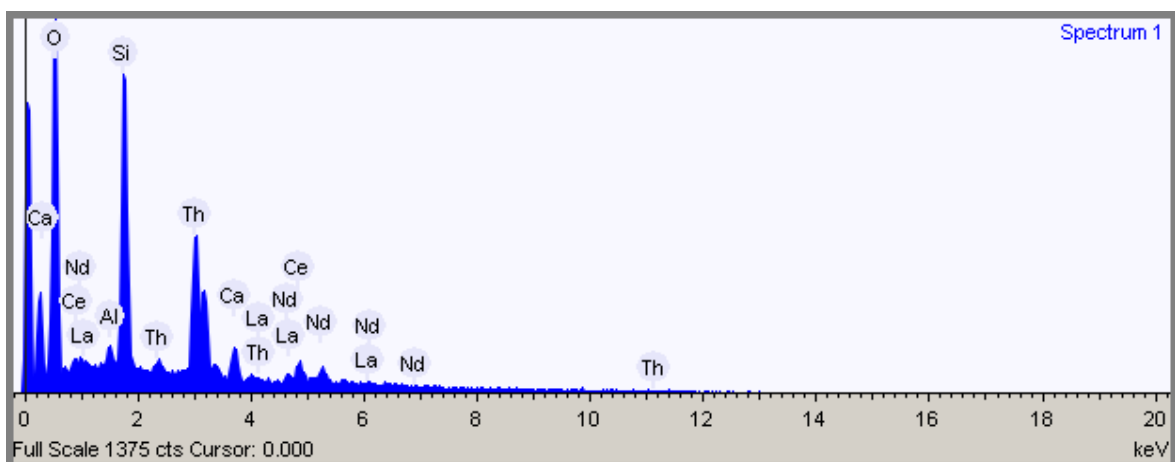


Рис. 43. Спектр торита.

Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$

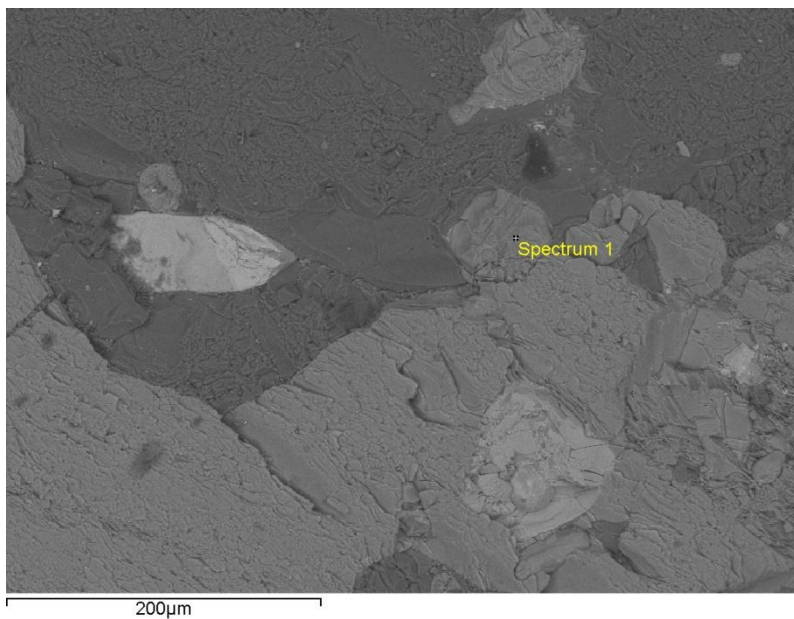


Рис. 44. Изображение апатита, полученное с помощью электронного микрозонда.

Таблица 11. Химический состав апатита.

Оксид	Содержание, %
CaO	54,25
P ₂ O ₅	42,98

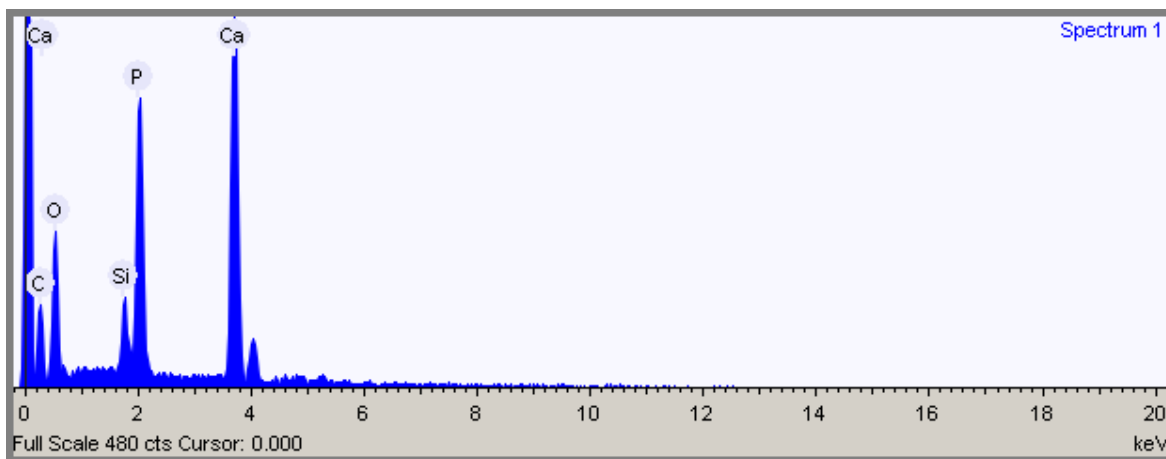


Рис. 45. Спектр апатита.

Халькопирит CuFeS_2

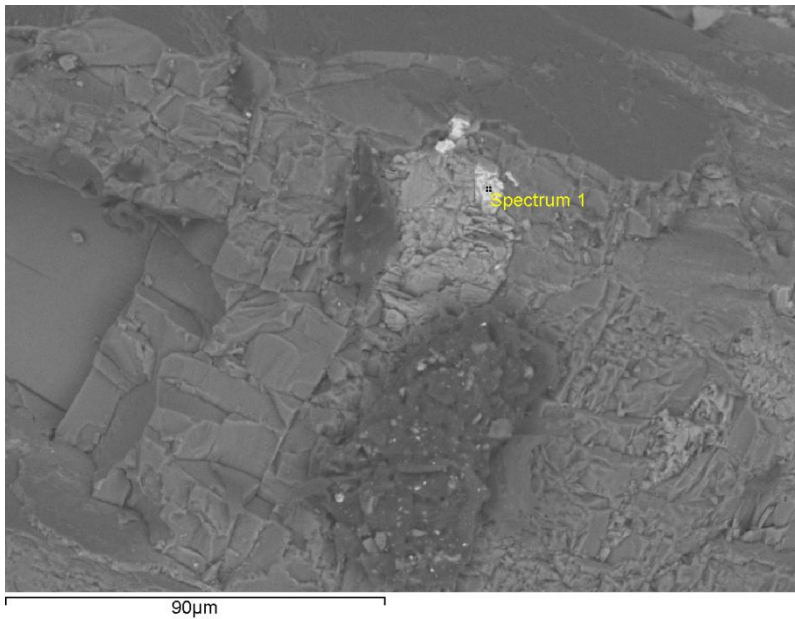


Рис. 46. Изображение халькопирита, полученное с помощью электронного микрозонда.

Таблица 12. Химический состав халькопирита.

Элемент	Содержание, %
S	13,51
Fe	7,05
Cu	10,21

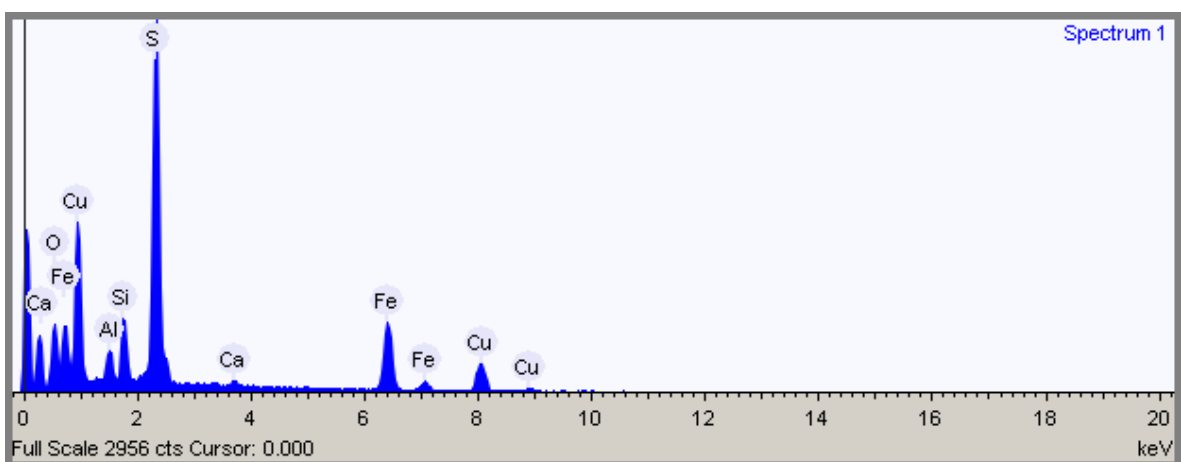
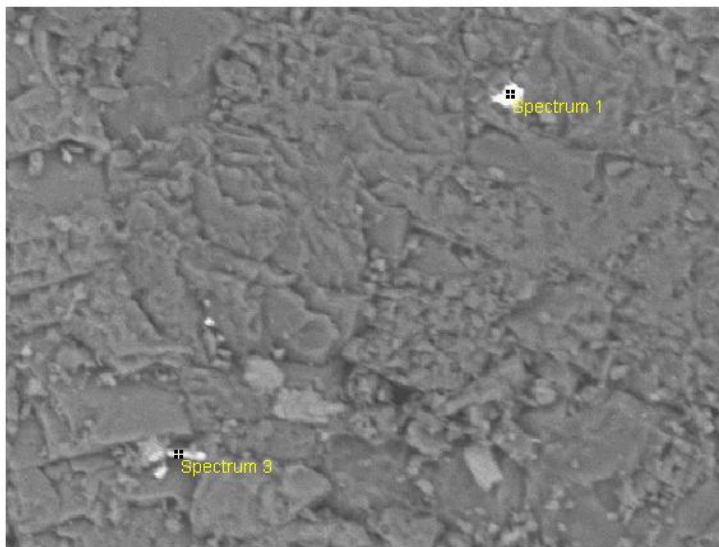


Рис. 47. Спектр халькопирита.

Халькозин Cu_2S



50µm

Рис. 48. Изображение халькозина, полученное с помощью электронного микрозонда.

Таблица 13. Химический состав халькозина.

Элемент	Содержание, %
S	9,74
Cu	24,79

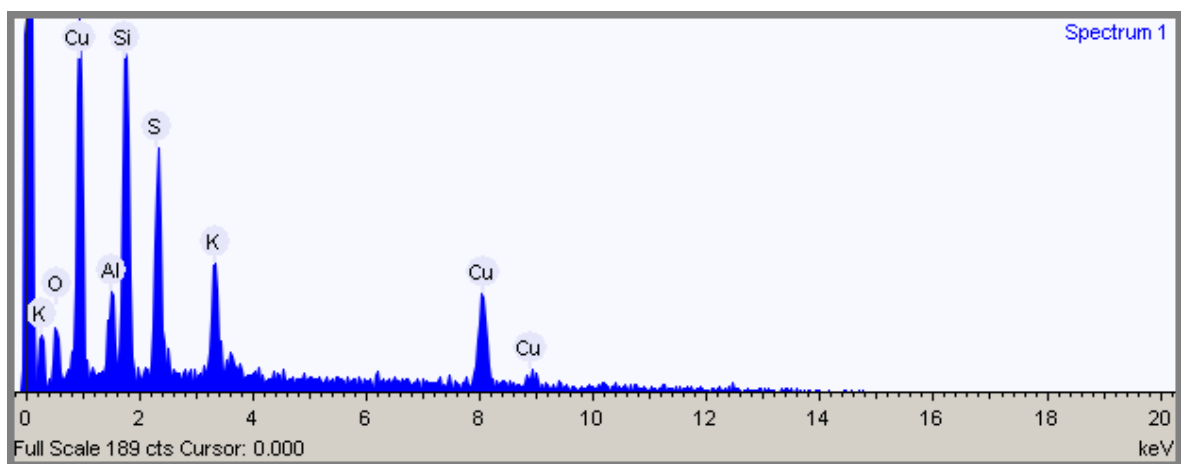


Рис. 49. Спектр халькозина.

Ильменит $((\text{Fe}_{0,91}\text{Mn}_{0,10})_{1,01}\text{Ti}_{0,99})_2\text{O}_3$

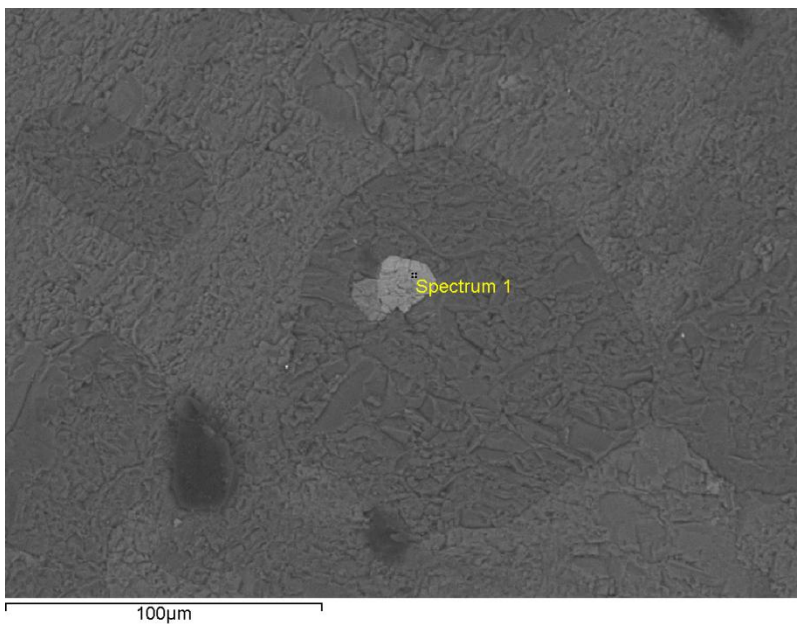


Рис. 50. Изображение ильменита, полученное с помощью электронного микрозонда.

Таблица 14. Химический состав ильменита.

Оксид	Содержание, %
TiO ₂	51,98
MnO	4,85
FeO	43,18

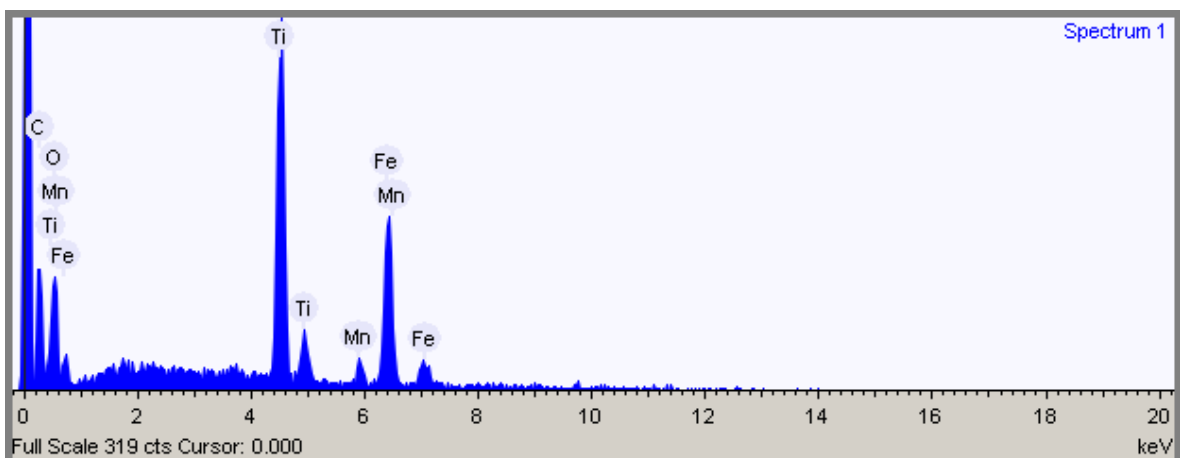


Рис. 51. Спектр ильменита.

Гематит Fe₂O₃

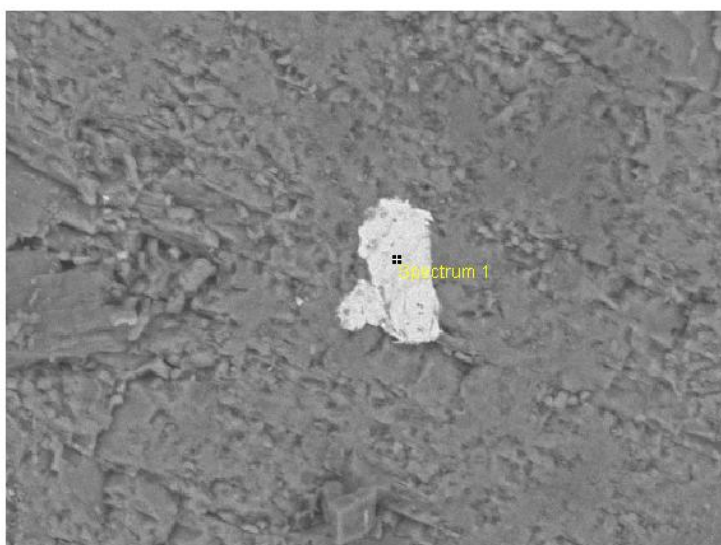


Рис. 52. Изображение гематита, полученное с помощью электронного микронзонда.

Таблица 15. Химический состав гематита.

Оксид	Содержание, %
SiO ₂	13,09
FeO	86,91

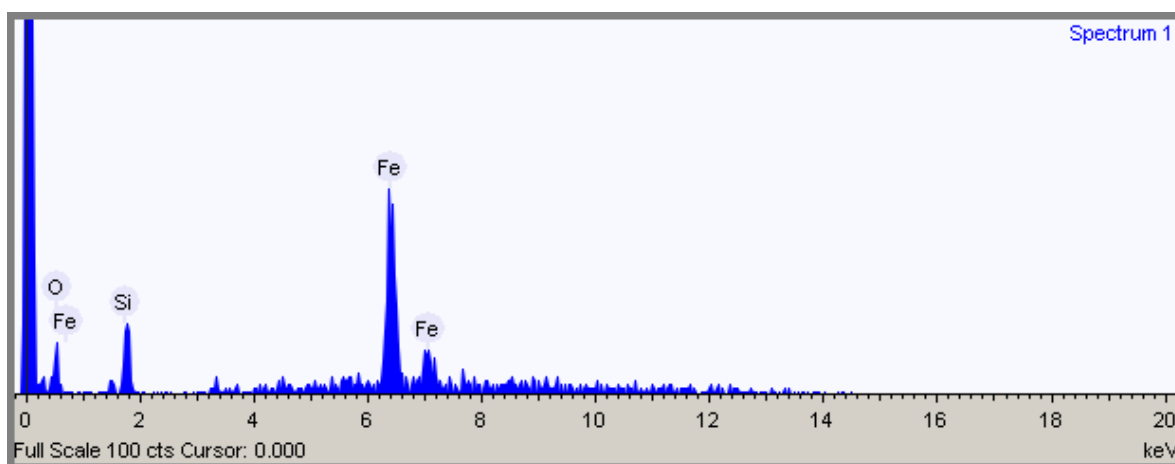


Рис. 53. Спектр гематита.

Стибнит Sb_2S_3

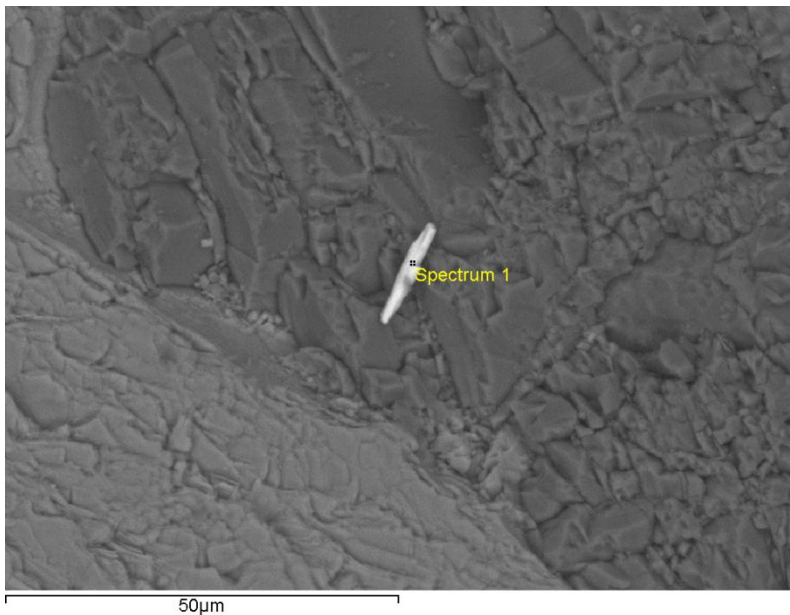


Рис. 54. Изображение стибнита, полученное с помощью электронного микрозонда.

Таблица 16. Химический состав стибнита.

Элемент	Содержание, %
S	8,12
Sb	7,31

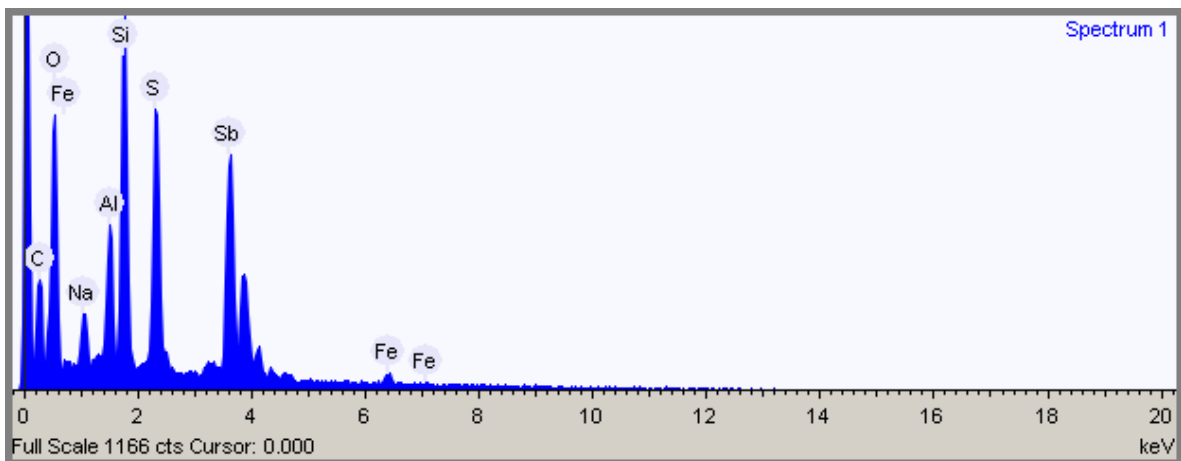


Рис. 55. Спектр стибнита.

Сфалерит (Zn,Fe)S

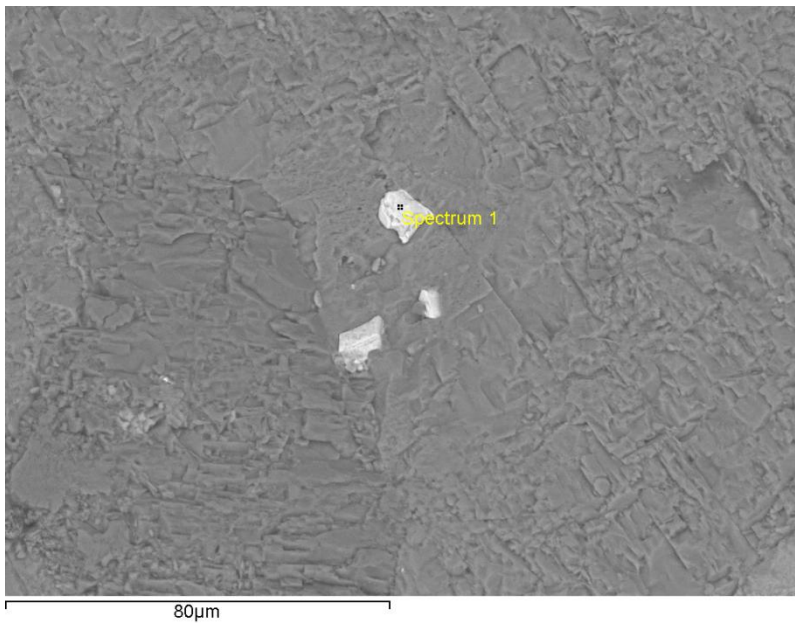


Рис. 56. Изображение сфалерита, полученное с помощью электронного микронзонда.

Таблица 17. Химический состав сфалерита.

Элемент	Содержание, %
S	14,49
Zn	55,64
Fe	0,96

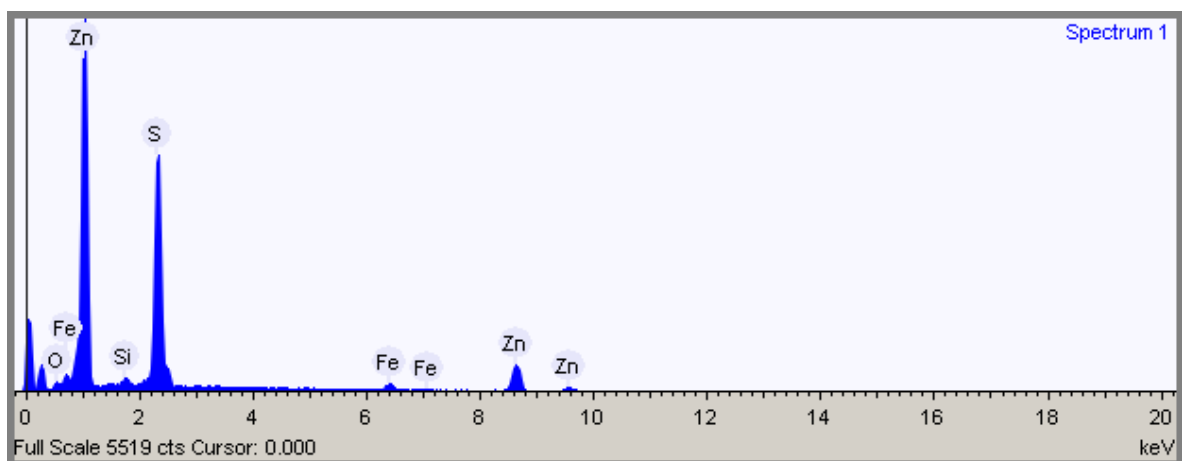


Рис. 57. Спектр сфалерита.

3.4. Геохимические особенности сердобольского гранита

Породообразующие оксиды и микроэлементы

Для того, чтобы изучить основные особенности поведения химических элементов при выветривании сердобольского гранита, необходимо иметь какие-либо данные о химическом составе проб. С целью определения среднего химического состава выветрелых и неизмененных частей сердобольского гранита были использованы порошковые пробы изучаемого гранита, истертые до состояния «аналитической пудры», для которых был проведен ряд химических анализов: рентгено-спектральный флуоресцентный анализ на основные, породообразующие оксиды и на микроэлементы, а также, для более точного определения содержаний микрокомпонентов был осуществлен масс-спектрометрический анализ с индуктивно-связанной плазмой. Рентгено-спектральные анализы выполнялись в ресурсных центрах Санкт-Петербургского Государственного Университета, а ICP-MS анализ – в центральной лаборатории ВСЕГЕИ. Чувствительность использованных в работе анализов приведена ниже (таблицы 18-19):

Таблица 18. Чувствительность рентгено-спектрального флуоресцентного анализа на петрогенные оксиды, вес. %.

Оксиды	Чувствительность
SiO ₂	0.1
TiO ₂	0.03
Al ₂ O ₃	0.1
Fe ₂ O ₃	0.1
FeO	0.2
MnO	0.03
MgO	0.1
CaO	0.03
Na ₂ O	0.2
K ₂ O	0.03
P ₂ O ₅	0.05
П.п.п.	0.2

Таблица 19. Чувствительность ICP-MS анализа, г/т.

Элемент	Чувствительность	Элемент	Чувствительность
U	0.1	Ge	0.03
Th	0.1	Au	0.005
Co	0.1	Y	0.1
Ni	0.05	La	0.01
Cu	0.05	Ce	0.01
Zn	0.1	Pr	0.01
Pb	0.3	Nd	0.01
Rb	0.1	Sm	0.005
Sr	0.1	Eu	0.005
Ba	0.1	Gd	0.01
Cs	0.01	Tb	0.005
Zr	0.1	Dy	0.01
Hf	0.05	Ho	0.005
Nb	0.1	Er	0.01
Ta	0.1	Tm	0.005
Sn	0.2	Yb	0.01
W	0.15	Lu	0.005
Ga	0.1		

Для проведения данных анализов было выбрано оптимальное число проб (16 штук), которое является презентабельным для всего объема изучаемого материала. После обработки полученных данных был составлен ряд таблиц, в одной из которых представлено среднее содержание элемента в породе, минимальное и максимальное значение концентраций, а также стандартное отклонение для породообразующих оксидов сердобольского гранита по результатам рентгено-спектрального флуоресцентного анализа (таблица 20).

Таблица 20. Среднее медианное, минимальное и максимальное значения концентрации и стандартное отклонение петрогенных оксидов в сердобольском граните, вес. %.

Оксиды	Пробы						Среднее (n=16)		Минимум	Максимум	σ	Кларк (Скляров и др., 2001)
	2109	2281	2134н	2134к	2282н	2282к	Неизменный гранит	Корка				
SiO ₂	64,48	67,77	62,89	63,63	63,59	66,91	64,03	65,27	62,89	67,77	1,99	73,27
TiO ₂	0,63	0,36	0,68	0,48	0,59	0,42	0,61	0,45	0,36	0,68	0,13	0,27
Al ₂ O ₃	17,52	18,18	18,62	18,47	18,70	17,96	18,40	18,21	17,52	18,70	0,45	13,74
Fe ₂ O ₃	5,95	3,27	5,57	5,14	5,21	3,98	5,39	4,56	3,27	5,95	1,02	2,23
MnO	0,08	0,00	0,06	0,06	0,05	0,03	0,06	0,05	0,00	0,08	0,03	0,05
MgO	0,34	0,29	0,38	0,23	0,40	0,30	0,36	0,27	0,23	0,40	0,06	0,36
CaO	2,43	1,47	2,32	1,78	2,09	1,69	2,21	1,73	1,47	2,43	0,38	0,99
Na ₂ O	2,26	1,98	1,72	1,90	1,68	2,32	1,85	2,11	1,68	2,32	0,27	3,52
K ₂ O	6,28	6,61	7,76	7,99	7,68	6,40	7,14	7,19	6,28	7,99	0,77	4,78
P ₂ O ₅	0,15	0,16	0,10	0,11	0,10	0,10	0,51	0,21	0,10	0,16	0,03	0,14
SO ₃	0,17	0,12	0,16	0,12	0,21	0,12	0,16	0,12	0,12	0,21	0,04	0,07

Как видно, наибольшая вариация значений наблюдается для SiO_2 и Fe_2O_3 . По своему поведению все элементы разделяют на группы: концентрация одних из них возрастает при выветривании, содержание других, наоборот, уменьшается, а часть элементов практически не претерпевают изменений, то есть не мигрируют. К первой группе оксидов, содержание которых увеличивается в процессе гипергенеза относятся: SiO_2 и Na_2O . Концентрации TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO и SO_3 падают при изменении породы. Остальные элементы ведут себя по-разному в разных ситуациях либо изменяются незначительно, то есть не представляет особого интереса для исследования.

Аналогичные данные были получены и для описания поведения микроэлементов в сердобольском граните. Данные по микрокомпонентам были получены методом ICP-MS анализа. Ниже приведена таблица, в которой посчитаны средние содержания микроэлементов в породе, минимальное и максимальное значение концентраций и стандартное отклонение для микрокомпонентов, анализируемых в сердобольском граните (таблица 21).

Все микроэлементы, также как и петрогенные оксиды, можно разделить на группы. Концентрация Co, Ag, Se, REE, Y, Sc и Be увеличивается в процессе выветривания. Ba, Sr, U, V, Mo, Cd, Zn, As, Pb, S ведут себя противоположным образом, то есть их содержание уменьшается. Остальные элементы не преобразуются в ходе гипергенеза, кроме Rb, Th, Zr, P и W, которые проявляют различное поведение в разных образцах.

Также были рассчитаны значения коэффициентов накопления/рассеяния микроэлементов в сердобольском граните, где в качестве образца сравнения были использованы содержания химических элементов в неизменной породе, то есть полученные значения коэффициентов показывают степень преобразования породы при выветривании (таблица 22).

Таблица 21. Среднее медианное, минимальное и максимальное значения концентрации и стандартное отклонение микроэлементов в сердобольском граните, г/т.

Элементы	Пробы						Среднее (n=16)		Минимум	Максимум	σ
	2109	2281	2134н	2134к	2282н	2282к	Неизменный гранит	Корка			
Ba	177,00	186,00	173,00	161,00	171,00	133,00	172,00	164,25	133,00	186,00	18,47
Sr	16,60	18,40	18,80	10,90	19,50	12,70	19,15	14,65	10,90	19,50	3,55
Rb	240,00	272,00	345,00	348,00	345,00	279,00	345,00	284,75	240,00	348,00	46,99
U	23,83	20,59	4,61	2,95	5,53	4,15	5,07	12,88	2,95	23,83	9,34
Th	53,00	58,70	11,51	28,32	25,11	23,79	18,31	40,95	11,51	58,70	18,39
V	102,00	72,00	100,00	90,00	120,00	69,00	110,00	83,25	69,00	120,00	19,40
Mo	2,43	2,15	1,31	1,27	1,76	1,56	1,53	1,85	1,27	2,43	0,47
Cd	0,30	0,29	0,23	0,15	0,27	0,15	0,25	0,22	0,15	0,30	0,07
Zn	109,00	92,00	105,00	83,60	110,00	87,30	107,50	92,98	83,60	110,00	11,59
Co	6,06	5,92	3,61	4,28	2,88	3,27	3,25	4,88	2,88	6,06	1,36
As	25,50	29,60	15,10	12,80	23,40	14,30	19,25	20,55	12,80	29,60	6,96
Ag	0,16	0,16	0,09	0,17	0,09	0,15	0,09	0,16	0,09	0,17	0,04
Bi	0,18	0,23	0,22	0,26	0,25	0,24	0,24	0,23	0,18	0,26	0,03

Cu	10,90	12,50	6,25	8,80	9,21	5,05	7,73	9,31	5,05	12,50	2,79
Pb	46,20	47,50	15,30	8,90	92,60	13,50	53,95	29,03	8,90	92,60	31,93
Sb	0,15	0,16	0,13	0,15	0,20	0,10	0,16	0,14	0,10	0,20	0,04
Se	3,37	3,26	1,82	2,03	1,65	2,78	1,73	2,86	1,65	3,37	0,75
Te	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01
La	93,00	96,00	54,40	60,20	50,60	94,40	52,50	85,90	50,60	96,00	21,82
Ce	96,40	102,50	79,74	104,40	83,63	96,20	81,69	99,88	79,74	104,40	10,02
Y	73,20	75,80	25,80	33,60	38,40	43,80	32,10	56,60	25,80	75,80	21,06
Sc	7,75	8,02	4,54	4,92	3,56	3,72	4,05	6,10	3,56	8,02	1,98
Be	1,26	1,26	0,21	1,29	0,94	0,96	0,57	1,19	0,21	1,29	0,41
Zr	719,00	529,00	469,00	667,00	534,00	468,00	501,50	595,75	468,00	719,00	104,88
W	2,62	2,71	3,53	1,28	1,49	4,50	2,51	2,78	1,28	4,50	1,22

Таблица 22. Коэффициенты накопления/рассеяния микроэлементов в сердобольском граните, г/г.

Элементы	Среднее (n=16)		Кларк (Скляров и др., 2001)	Коэффициент накопления/рассеяния
	Неизменный гранит	Корка		
Ba	172,00	164,25	750	0,95
Sr	19,15	14,65	150	0,77
Rb	345,00	284,75	180	0,83
U	5,07	12,88	3	2,54
Th	18,31	40,95	18	2,24
V	110,00	83,25	12	0,76
Mo	1,53	1,85	1,5	1,21
Cd	0,25	0,22	0,02	0,90
Zn	107,50	92,98	39	0,86
Co	3,25	4,88	1	1,50
As	19,25	20,55	1,8	1,07
Ag	0,09	0,16	0,07	1,79
Bi	0,24	0,23	0,19	0,96
Cu	7,73	9,31	10	1,20
Pb	53,95	29,03	19	0,54
Sb	0,16	0,14	0,3	0,84
Se	1,73	2,86	0,07	1,65
Te	0,02	0,02	0,003	0,97
La	52,50	85,90	48	1,64
Ce	81,69	99,88	72	1,22

Y	32,10	56,60	32	1,76
Sc	4,05	6,10	17	1,51
Be	0,57	1,19	2	2,08
Zr	501,50	595,75	160	1,19
W	2,51	2,78	2,2	1,10

По полученным значениям кларков концентрации для микрокомпонентов был построен геохимический спектр распределения химических элементов, который приведен ниже (рис. 58). Элементы, кларки концентрации которых больше 1 накапливаются в породе по сравнению с земной корой; если кларк концентрации равен 1 – это значит, что содержание элемента в изучаемом граните и земной коре сходно; и если кларк концентрации меньше 1, то значит, что вещество не накапливается, а рассеивается в породе.

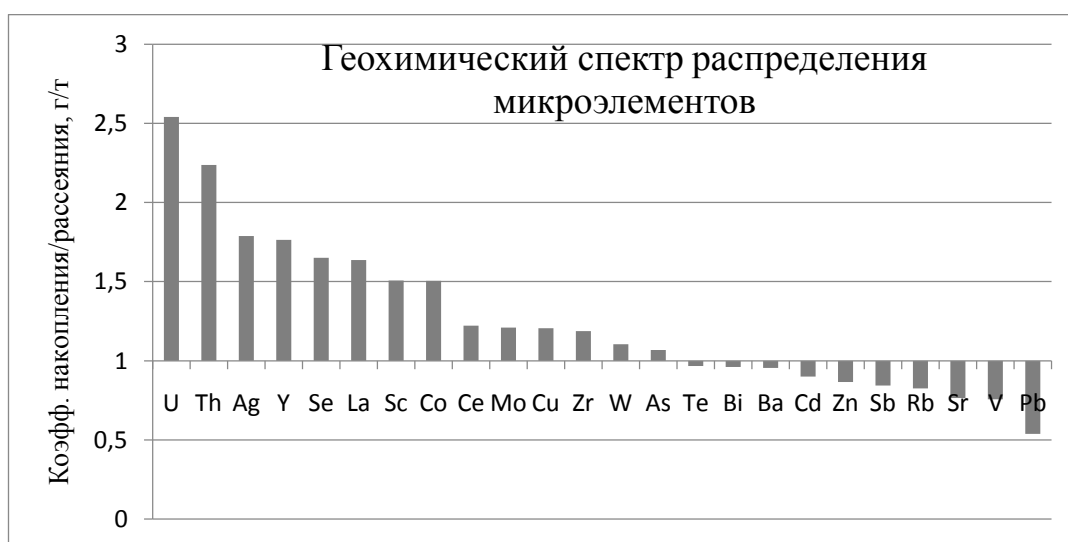


Рис. 58. Накопление и рассеяние микроэлементов в сердобольском граните.

Таким образом, большая часть халькофильных элементов накапливаются в породе, однако, есть некоторые из них (Cu, Co, Sb, V, S), которые ведут себя противоположным образом, то есть рассеиваются. Группа РЗЭ и близкий к ним Y накапливаются в сердобольском граните, к элементам со сходным поведением относят радиоактивные U и Th, а также и некоторые другие компоненты – Zr, Rb, W. Ba, Sr, Be и Sc преимущественно рассеиваются в изучаемом граните.

Классификация пород

Выполнив ряд анализов и определив концентрации основных оксидов в породе, можно приступить к классификации изучаемого сердобольского гранита и гранита-рапакиви в качестве сравнения, применив для этого наиболее известные геохимические диаграммы для магматических пород. Одной из таких диаграмм является диаграмма TAS, для построения которой используются данные о химическом составе гранитов, который в петрографии является однозначной функцией минерального состава. На диаграмме по горизонтальной оси откладывается содержание SiO_2 , а по вертикальной - сумма щелочей Na_2O и K_2O (рис. 59). Так как граниты относятся к кислым породам, а для кислых пород данная диаграмма показывает наиболее точное соответствие полей, то полученные точки должны отражать реальную принадлежность породы определенному классу (Наумов и др., 2017).

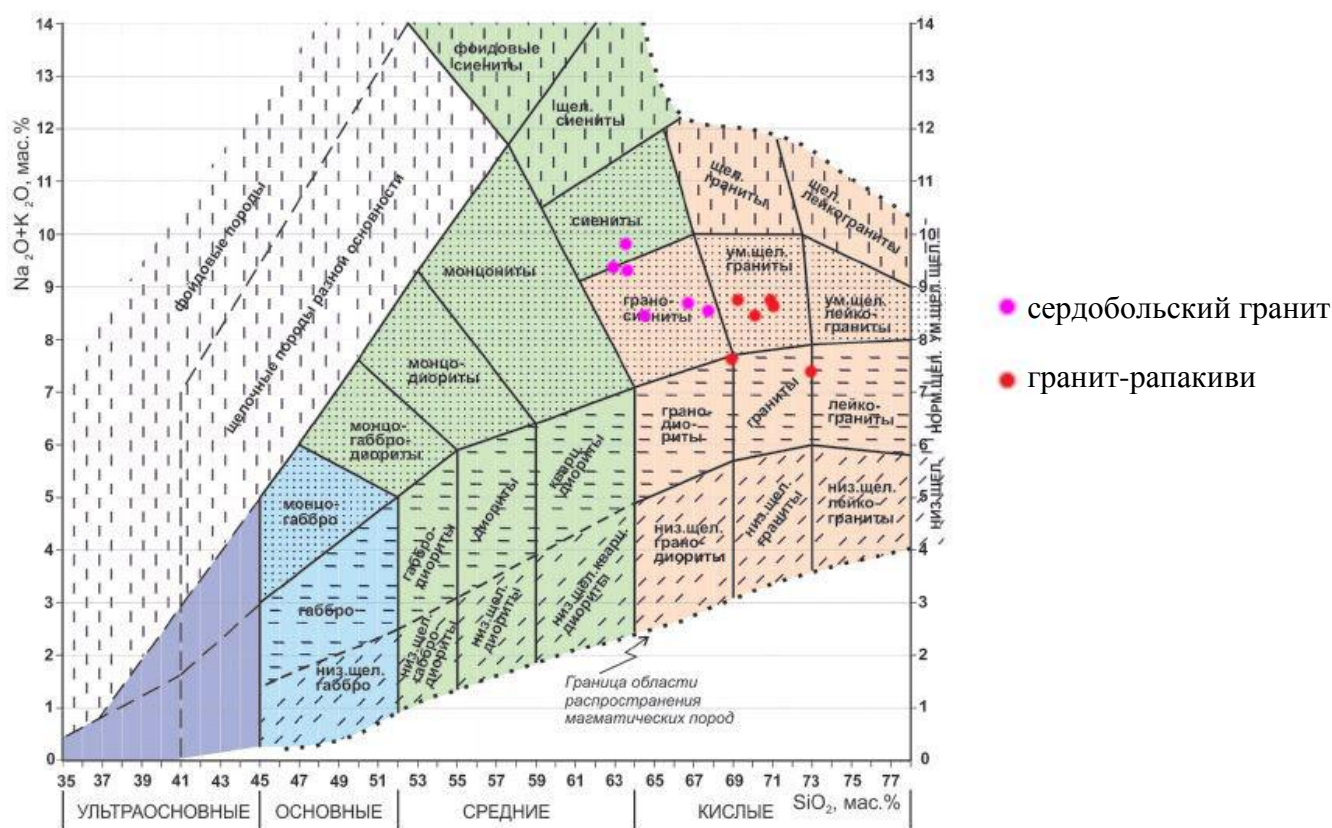


Рис. 59. TAS-диаграмма для интрузивных пород (Наумов и др., 2017).

После вынесения точек двух разновидностей гранита на диаграмму получилось, что по данным химического анализа из 6 проб гранита-рапакиви 2 действительно легли в поле гранита нормальной щелочности, а остальные 4 – умеренно-щелочного гранита. Данные по сердобольскому граниту заняли, преимущественно, поле грано-сиенита, а 1 проба – даже просто сиенита. Получается, что оба гранита относятся к умеренно-щелочной серии,

причем сердобольский гранит смещается в сторону более основных пород (по сравнению с гранитами) умеренно-щелочного ряда (поле грано-сиенитов), но все же занимает крайнее положение в области кислых пород.

Помимо вышеупомянутой диаграммы, используются и другие, например, тройная диаграмма AFM, построенная в координатах породообразующих оксидов (рис. 60), а также диаграмма, в вершинах которой выносятся содержания оксидов $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ (рис. 61), что позволяет классифицировать породу по количеству алюминия, а также по распределению в ней конкретного вида щелочей (Na и K).

На диаграмме AFM, под буквой А подразумевается сумма щелочей $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, F – общее содержание железа в породе, M – MgO. Как видно из рисунка, рассматриваемые породы попали в нижнюю часть треугольной диаграммы, что соответствует известково-щелочной серии.

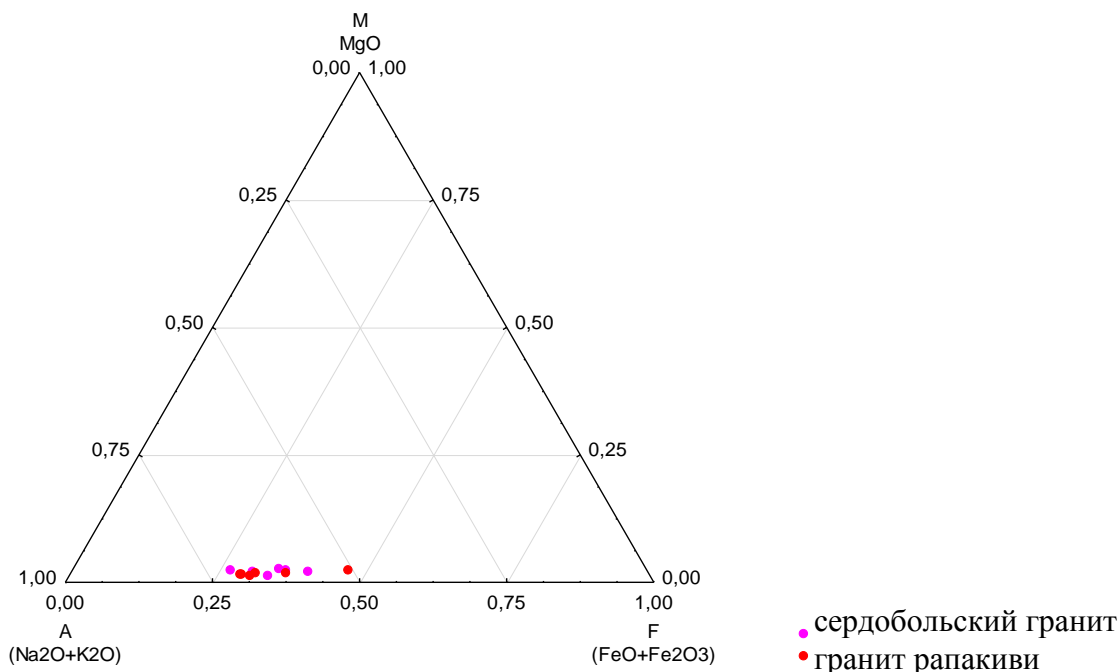


Рис. 60. Треугольная диаграмма AFM для сердобольского гранита и гранита рапакиви (Родыгина, 2006).

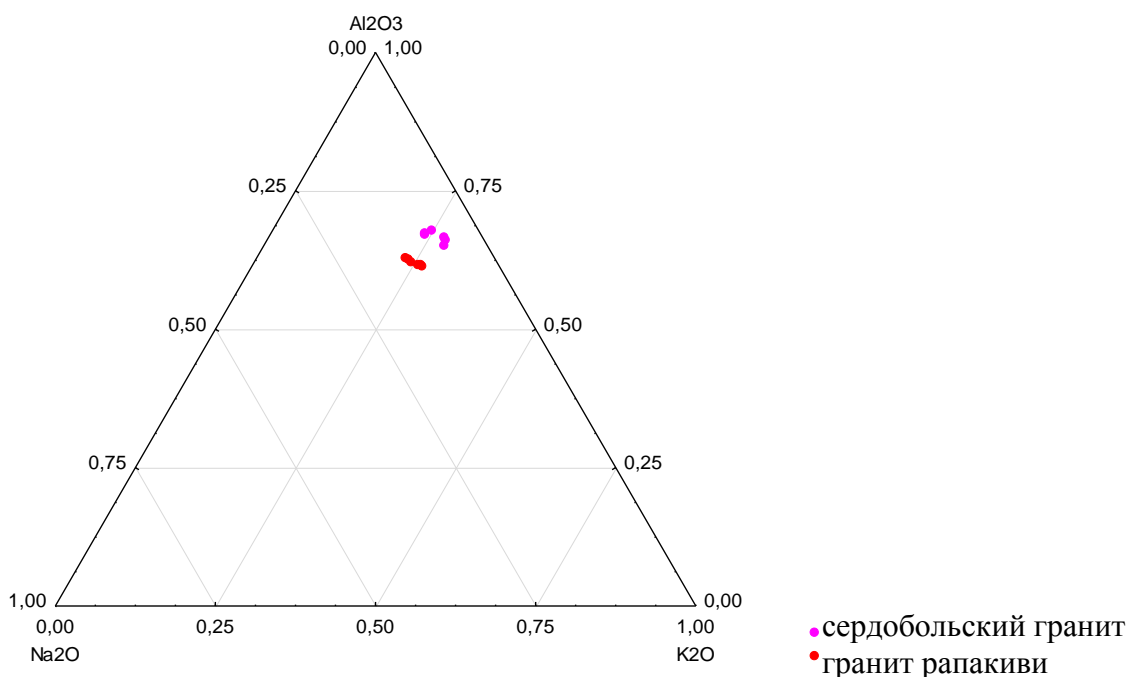


Рис. 61. Треугольная диаграмма в координатах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ для сердобольского гранита и гранита рапакиви.

Несмотря на то, что, как считается, в сердобольском граните плагиоклазы преобладают над калиевыми полевыми шпатами, общее количество К в породе доминирует над содержанием в ней Na, что свидетельствует также о фиксации К в других минералах (например, в биотите).

Для оценки петрогенетических процессов наиболее подходящими микроэлементами являются Rb, Sr и Ba. Их поведение в гранитных системах преимущественно контролируется калиевыми полевыми шпатами, плагиоклазами и слюдяными минералами (Сырицо, 2002). В ходе данной работы были построены бинарные диаграммы в координатах Rb-Sr и Ba-Rb, которые приведены ниже (рис. 62-63).

Точки сердобольского гранита на диаграмме в координатах Rb-Sr (рис. 62) легли в область, соответствующую тренду фракционирования щелочного полевого шпата, что согласуется с наличием большого количества пертитов в породе.

Что касается второй диаграммы в координатах Ba-Rb (рис. 63), образцы сердобольского гранита приняли значения отношения Ba/Rb чуть меньше 1, что свидетельствует об обеднении породы Ba и/или обогащении Rb. Для земной коры среднее отношение Ba/Rb принимает значение около 4,4 (Мейсон, 1971).

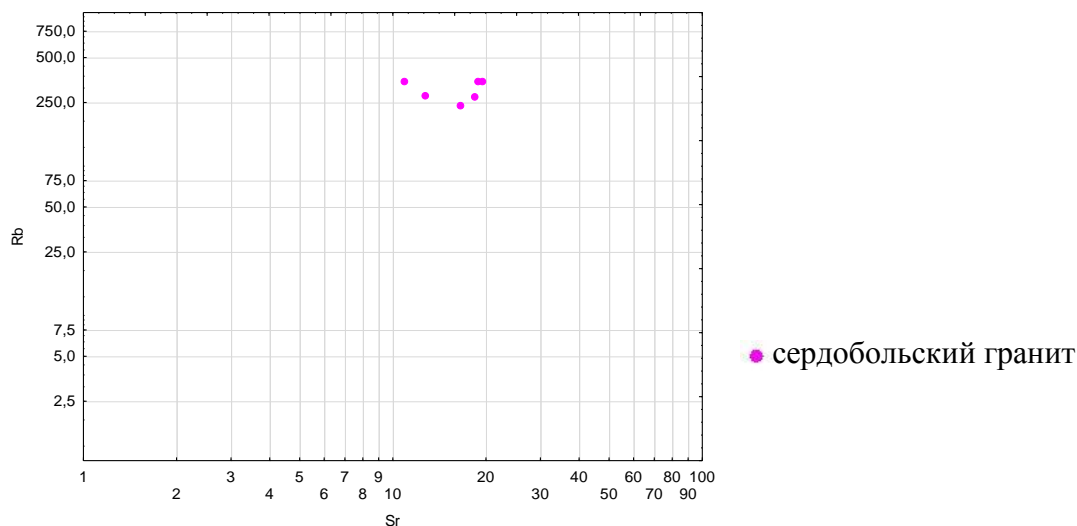


Рис. 62. Петрогенетическая диаграмма Rb-Sr.

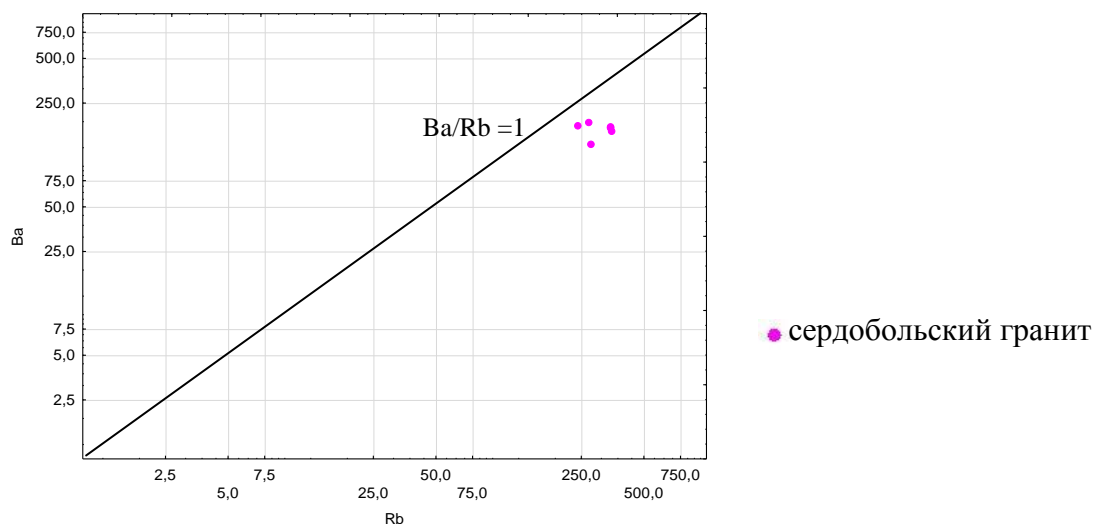


Рис. 63. Петрогенетическая диаграмма Ba-Rb.

Петрохимические коэффициенты

Для того, чтобы охарактеризовать изучаемую породу в петрохимическом плане, а также сравнить сердобольский гранит с гранитом-рапакиви, используют петрохимические коэффициенты, рассчитываемые на основе полученных данных химического анализа (Ефремова, Стафеев, 1985). Рассмотрим наиболее часто применяемые коэффициенты.

Коэффициент агапайности или щелочной модуль (формула 6):

$$K_a = (Na_2O + K_2O) / Al_2O_3 \text{ или } (Na + K) / Al \text{ (6)}$$

Впервые был предложен В. М. Гольдшмидтом для характеристики общей щелочности пород. Этот параметр свидетельствует о присутствии в породе темноцветных минералов,

содержащих щелочные металлы — щелочного пироксена или амфибола, при наличии которых модуль принимает значения $K_a > 1$, но если весь Na и K заключены в полевых шпатах, то значения коэффициента агпаитности не превышают 1 ($K_a < 1$).

Также часто используются показатели al_1 и al_2 , которые отражают степень насыщения пород Al относительно полевых шпатов, а также щелочность пород. Эти параметры рассчитываются по следующим формулам (7-8):

$$al_1 = Al / (2Ca + Na + K) \quad (7)$$

$$al_2 = (2Ca + Na + K - Al) / 2Ca \quad (8)$$

Если параметры $al_1 > 1$ и $al_2 < 0$, то в породе кроме полевых шпатов содержатся также другие высокоглиноземистые минералы: слюды, силлиманит, кордиерит, гранат и др. В породах, имеющих показатель $0 < al_2 < 1$, Ca, Na и K находятся, преимущественно, в полевых шпатах. Если $al_1 < 1$ и $al_2 > 1$, то в породе, скорее всего, содержатся натриевые цветные минералы.

Еще одним петрохимическим критерием является насыщение пород глиноземом относительно оксидов Ca, Na и K. По этому критерию выделяют агпаитовые (пересыщенные щелочами) — $Na_2O + K_2O > Al_2O_3$, нормальные (метаглиноземистые) — $Na_2O + K_2O < Al_2O_3 < CaO + Na_2O + K_2O$ и плюмазитовые (пересыщенные алюминием) — $Al_2O_3 > CaO + Na_2O + K_2O$ горные породы.

Что касается коэффициента глиноземистости, то он отражает относительные содержания цветных и лейкократовых минералов в породе и рассчитывается по формуле (9):

$$al' = Al_2O_3 / (FeO + Fe_2O_3 + MgO) \quad (9)$$

Горные породы с параметром $al' < 0,75$ относятся к низкоглиноземистым, 0,75–1,0 — умеренно глиноземистым, 1–2 — высокоглиноземистым, 2–10 — весьма высокоглиноземистым и, если $al' > 10$, то порода крайне высокоглиноземистая.

Коэффициент железистости f (или F) отражает соотношения Fe и Mg в силикатных минералах (оливине, пироксене, амфиболе, биотите и др.), а также относительное количество оксидов Fe (магнетита, ильменита). Коэффициент рассчитывается по одной из формул (10-13):

$$f = FeO / (FeO + MgO) \text{ или } Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg) \quad (10)$$

$$f = \text{FeO} / \text{MgO} \text{ или } \text{Fe}^{2+} / \text{Mg} \text{ (11)}$$

$$f = \text{FeO}' / (\text{FeO}' + \text{MgO}) \text{ или } \text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Mg}) \text{ (12)}$$

$$f = \text{FeO}'/\text{MgO} \text{ или } \text{Fe}/\text{Mg} \text{ (13)}$$

Коэффициент возрастает с повышением щелочности среды или при увеличении температуры и, наоборот, понижается в регрессивную стадию процессов минерало- и пороодообразования при постоянстве условий.

Еще один широко используемый параметр - коэффициент фракционирования или мафический индекс Уэйджера — Дира (формула 14):

$$K_{\phi} = 100 * (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) / (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) \text{ (14)}$$

Этот коэффициент представляет собой одну из модификаций коэффициента железистости и характеризует степень дифференциации магмы при образовании горных пород.

Коэффициент титанистости представляет собой отношение (формула 15):

$$100 * \text{TiO}_2 / (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) \text{ или } 100 * \text{Ti} / \text{Fe} \text{ (15)}$$

Он используется для возрастного и формационного разделения горных пород сходного петрографического состава.

Ряд параметров был предложен в качестве оценки степени магматической дифференциации. Среди наиболее часто используемых выделяют 2 индекса, которые рассмотрены ниже.

Индекс затвердевания Куно (SI) (формула 16):

$$\text{SI} = 100 * \text{MgO} / (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \text{ (16)}$$

Индекс предложен для разделения различных серий продуктов кристаллизации базальтовых магм. Для большинства первичных магм принимает средние значения около 40, постоянно уменьшаясь в ходе кристаллизационного фракционирования.

Серийный индекс Ритмана предложен для количественной оценки составов конкретных магматических серий и их отклонений от путей нормальной дифференциации. Вычисляется по формуле (17) в мас. %:

$$\text{SiO}_2 * [\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}] / [\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}] + 0,70 \text{ (17)}$$

Некоторые из упомянутых выше коэффициентов (где это возможно) были рассчитаны для сердобольского гранита, чтобы описать и диагностировать его со стороны петрохимии. Таким образом:

- Коэффициент агапитности – 0,50 ($K_a < 1$), то есть весь Na и K заключены в полевых шпатах.
- $a_1 = 1,41$, $a_2 = -1,41$, значит, кроме полевых шпатов в породе содержатся и другие высокоглиноземистые минералы (в нашем случае биотит и гранат).
- Рассматриваемые граниты относятся к плюмазитовым, так как $Al_2O_3 > CaO + Na_2O + K_2O$ ($18,24 > 11,06$).
- Коэффициент глиноземистости $a' = 3,92$, что значит, что порода весьма глиноземистая.
- Коэффициент титанистости – 10,84
- Серийный индекс Ритмана – 22,42.

3.5. Результаты биологических исследований

В последние годы получила свое развитие относительно новая наука – экологическая геохимия, которая является составной частью более крупного учения – собственно геохимии. Считается, что экологическая геохимия – один из разделов экологической геологии, которая, в свою очередь, образовалась на стыке геологии и экологии (Алексеенко, 2000). Наука экогеохимия занимается изучением истории химических элементов в окружающей среде, в частности, в биосфере (Янин, 1999). Присутствие живых организмов в среде неизбежно приводит к биокосным взаимодействиям.

Если биосфера стоит на верхнем уровне в иерархии биокосных взаимодействий, то, наоборот, низшую ступень занимают биогеоценозы, которые рассматриваются, как природные системы связанных между собой живых организмов и окружающей абиотической среды (Реймерс, Яблоков, 1982). Биогеоценозы позиционируются, как независимые системы с длительной историей развития и способностью к саморегулированию, что позволяет им легко выдерживать внешние и внутренние изменения.

В качестве биокосной системы в рамках данного исследования рассмотрено взаимодействие живых организмов с изучаемым сердобольским гранитом. Для исследования образцов гранита с признаками биологических повреждений в лабораторных условиях

использовали комплекс методов, позволяющих оценить степень повреждения поверхности камня, интенсивность заселения породы организмами, а также особенности взаимоотношений биодеструкторов с гранитным материалом.

При первоначальном изучении образцов выветрелого гранита, в первую очередь, обращали внимание на структуру камня, наличие микроскопических трещин, углублений и других неровностей поверхности, которые могут служить местом расселения микроорганизмов и свидетельствовать о состоянии приповерхностной корки гранита. С помощью бинокля можно определять встречаемость биологических объектов (грибов, водорослей и лишайников), а также оценивать колонизацию и степень дезинтеграции поверхностного слоя камня.

В каждом конкретном случае необходимо подобрать наиболее рациональный метод изоляции биотопов из изучаемого образца. В качестве примера рассмотрен случай, когда микроскопические грибы концентрируются в микротрещинах, вследствие чего их изоляция сильно затруднена. Таким образом, осуществляли предварительную активацию микромицетов, поместив анализируемый образец во влажную камеру в стерильных условиях на 1-2 недели. После формирования отчетливых гифальных структур, при которых грибы «выходят» из микротрещин на поверхность породы, осуществляли их перенос на питательную среду. По результатам первоначального осмотра образцов гранита целесообразно выделить участки для последующего исследования методом сканирующей электронной микроскопии.

Для выявления и идентификации микроорганизмов в биопленках на поверхности гранита использовали традиционные методы микологии и микробиологии. При проведении бактериологического исследования проводили выделение микроорганизмов на твердые питательные среды: ГМФ – гидролизат мяса ферментативный, среду Александрова с песком, картофельно-аммиачный агар. Более того, для выделения хемолитотрофных бактерий рационально использовать жидкие питательные среды. Количественный учет бактерий проводили с использованием метода разведений (Теппер и др., 2004). Кроме того, для первичной изоляции, поддержания в культуре и идентификации микромицетов использовали следующие питательные среды: среду Чапека-Докса классическую и в различных модификациях, агаризованный овсяный отвар с добавлением глюкозы, агар Сабуро, картофельно-глюкозный агар, среду DRBC (King et al., 1979), водный агар, 2%-ный мальц-агар, сусло-агар.

Существует несколько способов выделения грибов в культуру из образцов гранита (рис. 64):

- рассев крошек и мелких фрагментов субстрата на поверхность питательной среды;

- метод смыва с поверхности субстрата, последующего разведения полученной суспензии и посева на питательную среду;
- метод селективной изоляции грибов с поверхности субстрата на питательную среду с помощью инъекционной иглы.

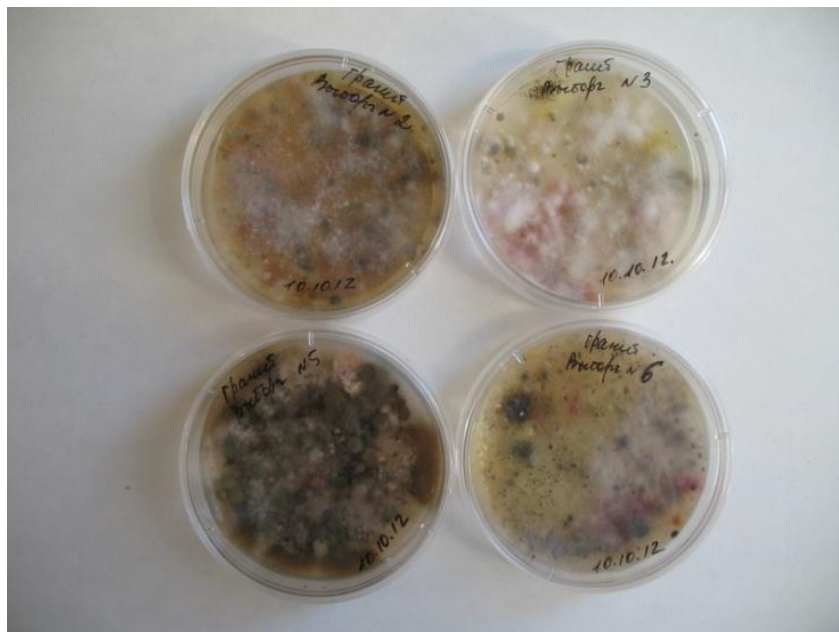


Рис. 64. Выделение микромицетов с поверхности гранита в чистую культуру (Панова, Власов, 2015).

Сочетание различных приемов изоляции микромицетов и использование набора перечисленных выше питательных сред позволяет максимально полно и объективно оценить видовое разнообразие микромицетов на каменистом субстрате (Власов и др., 2001).

После выделения микроорганизмов в чистую культуру проводится их идентификация. Причем продолжительность культивирования различных микроорганизмов в нашем случае имела значительные вариации, что зависело от скорости развития микроорганизмов и сроков формирования характерных таксономических признаков, используемых для определения видов. Видовую принадлежность большинства полученных изолятов определяли при наличии выраженного спороношения с использованием отечественных и зарубежных определителей.

Для получения максимально полной характеристики биокосной системы необходимо применять сразу несколько взаимодополняющих методов, позволяющих оценивать не только развитие живых организмов на граните, но и определять изменения, происходящие в поверхностном слое камня. Для выявления особенностей изменения гранита под влиянием биологического выветривания можно использовать такие методы, как петрографический

анализ, рентгеноспектральный микрозондовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, а также конфокальная микроскопия.

Петрографический анализ позволяет изучить микроструктуру породы, особенности распределения минералов, интенсивность выветривания породы и ее предположительное происхождение. В шлифах гранита часто хорошо заметны зоны локализации литобионтных организмов и места накопления органического вещества. Кроме того, этим методом удается оценить глубину проникновения деструкторов в толщу породы по микротрещинам и некоторым другим структурным дефектам камня.

Оценку изменения химического состава в приповерхностном слое гранита можно провести с помощью рентгеноспектрального микрозондового анализа. Применение данного метода позволяет выявить вещества, накапливающиеся в биологических наслоениях, а также образующиеся вторично в результате биологического разрушения камня.

В целях изучения особенностей распределения микроорганизмов в поверхностном слое камня, выявления основных зон локализации колоний и путей проникновения деструкторов в толщу субстрата использовали метод сканирующей электронной микроскопии, который позволяет охарактеризовать взаимоотношения литобионтных организмов между собой, проанализировать динамику заселения камня в зависимости от его свойств и внешних условий и определить способность микроорганизмов вызывать разрушение камня. Высокие увеличения и хорошее разрешение позволяют изучать биологические объекты прямо на поверхности разрушающегося гранита. Критерием отбора образцов для этого анализа является наличие структур микроорганизмов на поверхности камня, а также данные о возможной локализации микромицетов в микроразделах субстрата (рис. 65). В ряде случаев образцы необходимо выдерживать во влажной камере с целью активизации развития микромицетов, после чего материал фиксируют по определенной разработанной методике.

Еще одним методом исследования биокосных взаимодействий на поверхности гранита является конфокальная микроскопия, которая является разновидностью световой оптической микроскопии, но, по сравнению с ней, позволяет получать более контрастные изображения, что объясняется двумя основными причинами: во-первых, в каждый момент времени регистрируется снимок только одной точки исследуемого образца, а во-вторых, происходит фокусировка света не на весь объект, а на конкретную точку (Webb, 1996). Данный метод позволяет оценить количество органического вещества, которое, на примере изучаемого гранита, светится в трех цветах, каждый из которых соответствует излучению определенной длины волны, и сделать выводы об интенсивности биологического выветривания. По результатам конфокальной микроскопии были получены снимки выветрелой корки на поверхности и неизменной части пород на некоторой глубине (рис. 66-70).

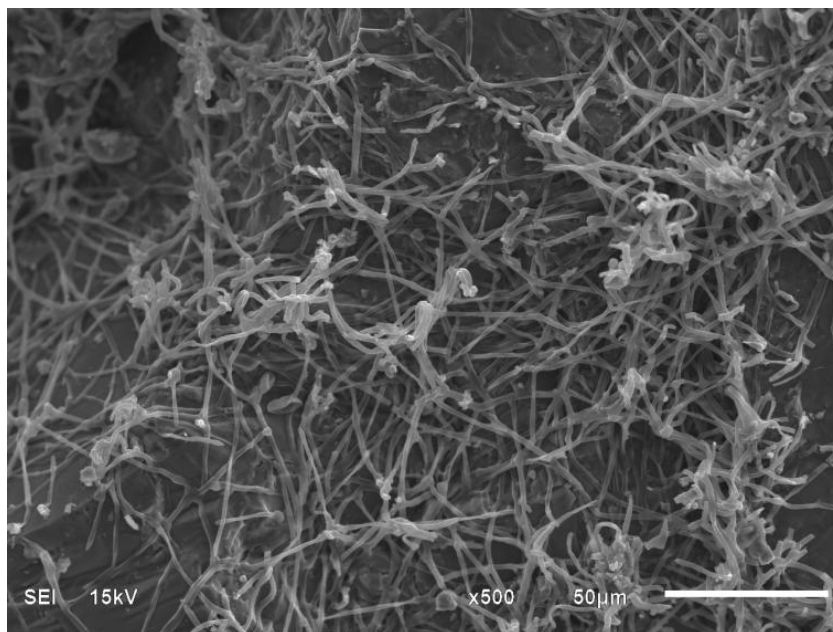


Рис. 65. Рост микроскопических грибов на поверхности гранита (Панова, Власов, 2015)

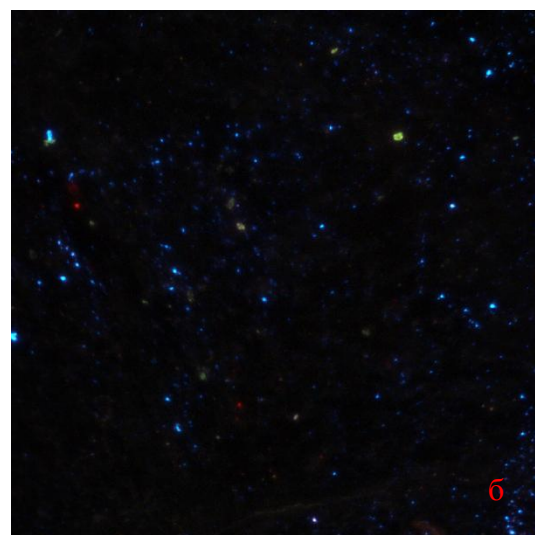
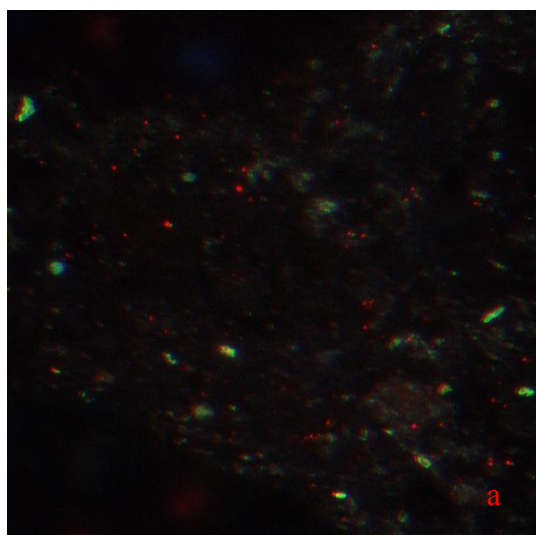


Рис. 66. Фото выветрелой корки (а) и неизменной части гранита (б) (проба № 2109).

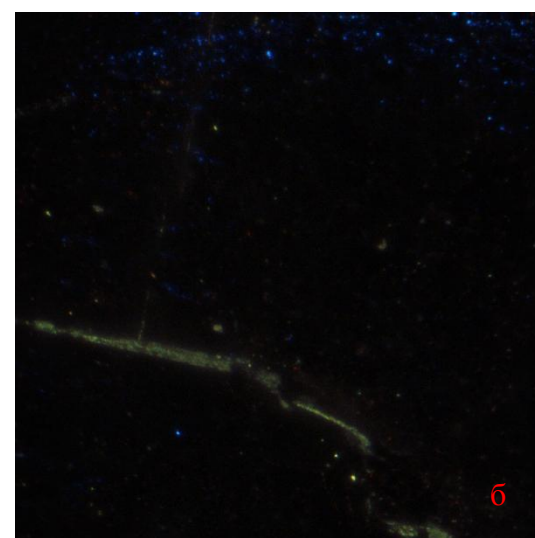
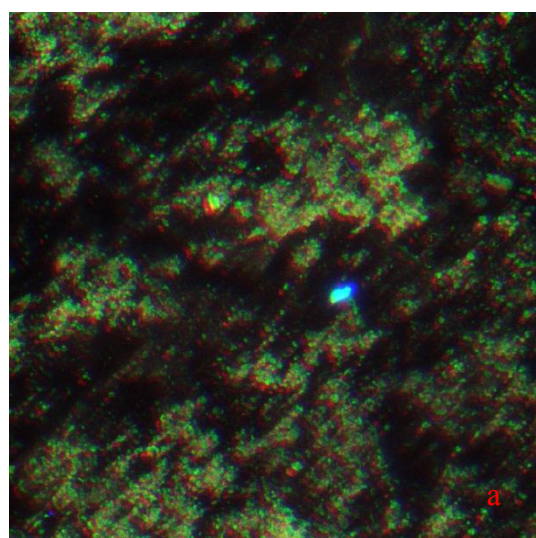


Рис. 67. Фото выветрелой корки (а) и неизменной части гранита (б) (проба № 2128).

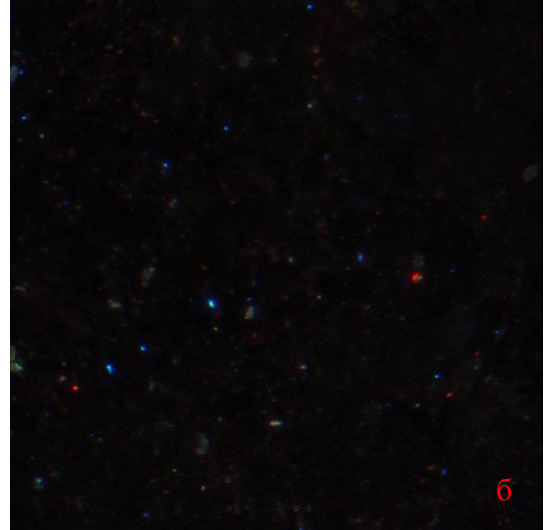
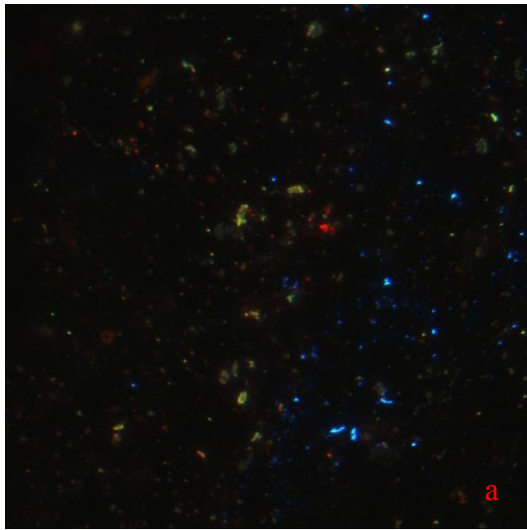


Рис. 68. Фото выветрелой корки (а) и неизменной части гранита (б) (проба № 2134).

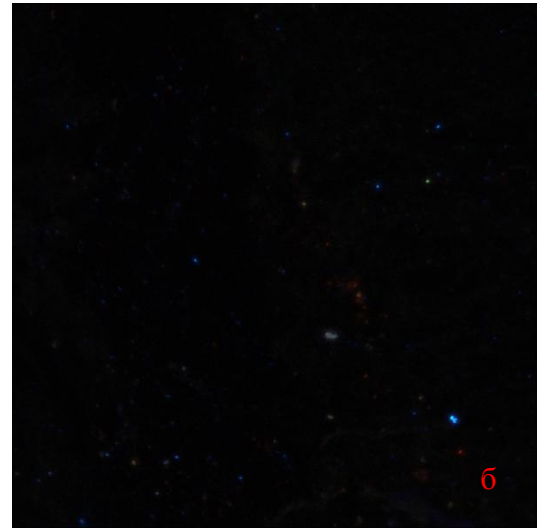
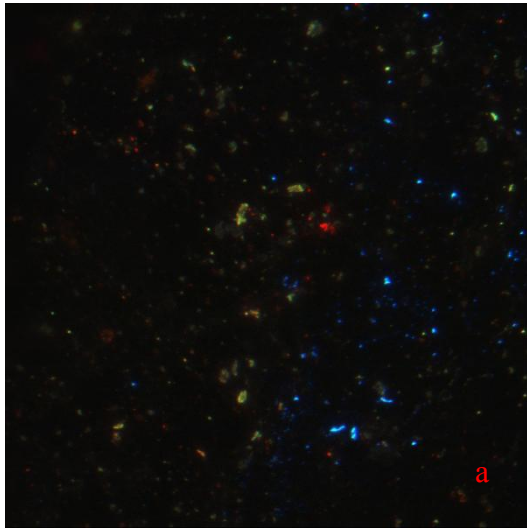


Рис. 69. Фото выветрелой корки (а) и неизменной части гранита (б) (проба № 2281).

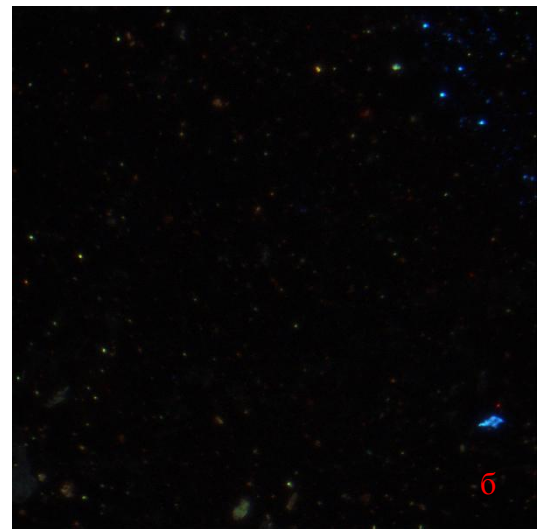
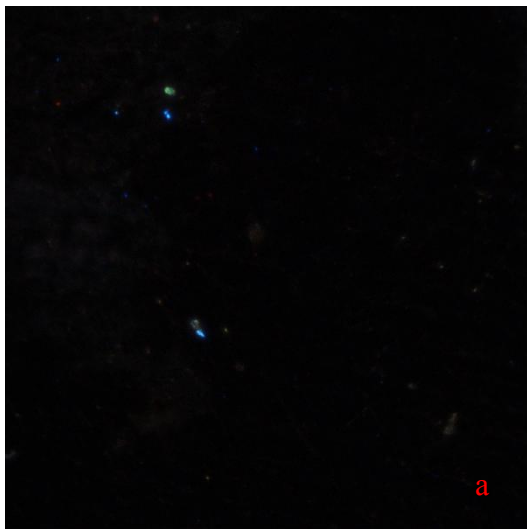


Рис. 70. Фото выветрелой корки (а) и неизменной части гранита (б) (проба № 2282).

Как видно на изучаемых гранитах, большая часть биологического воздействия на камень связана с формированием биопленок различных цветов. Наиболее распространенными из них являются биопленки зеленого цвета, в которых доминируют аэрофильные водоросли, но также встречаются одноклеточные и многоклеточные водоросли и клетки диатомовых водорослей, которые развиваются в углублениях и неровностях на поверхности. Эти биопленки покрывают гранитные цоколи зданий, набережные и исторические памятники неравномерно. Наиболее заселенные водорослями, а значит и максимально плотные зеленые налеты – биопленки, приурочены к местам повышенного увлажнения. Замечено, что именно сердобольский гранит отличается однородным развитием биопленок с доминированием водорослей (Панова, Власов, 2015).

В отличие от биопленок зеленого цвета, серо-черные биопленки сформированы в основном микроскопическими мицелиальными и микроколониальными дрожжеподобными грибами и бактериями, но также велика роль цианобактерий. Аналогично зеленым биопленкам, серо-черные биопленки с преобладанием микромицетов приурочены к наиболее влажным местам стекания потоков. Загрязнения, поступающие из атмосферы, приводят к увеличению роста грибов, что, в свою очередь, приводит к интенсивной деструкции камня. Наиболее активное разрушение камня происходит по трещинам и неровностям на поверхности (рис. 71-72).

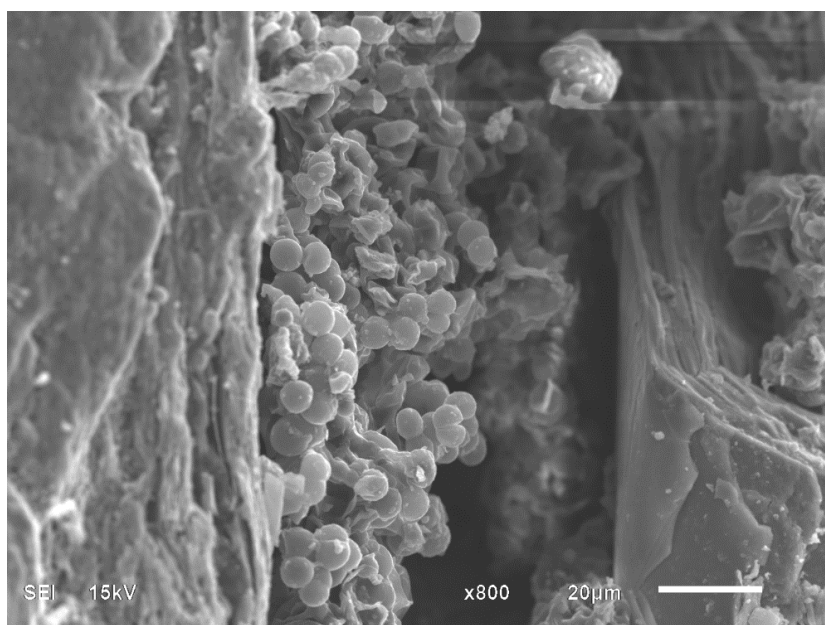


Рис. 71. Микроколонины грибов в углублении на поверхности (Панова, Власов, 2015).

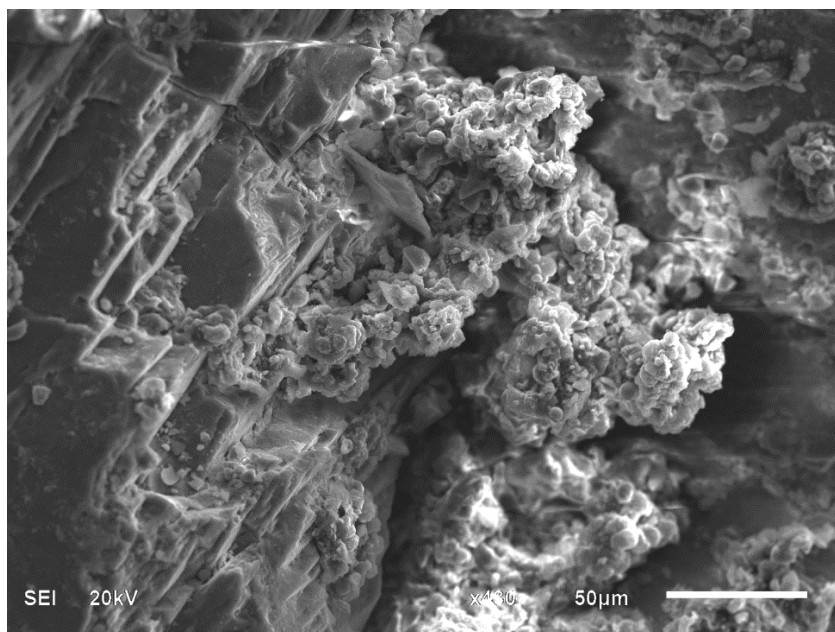


Рис. 72. Микроколонии грибов на поверхности гранита (Панова, Власов, 2015).

По результатам микологического исследования образцов серого сердобольского гранита было выявлено несколько видов микроскопических грибов и КОЕ – колониобразующих единиц, которые повсеместно встречаются в составе биопленок на поверхности гранитного камня, особенно в местах начавшегося разрушения породы и в примитивной почве (таблица 21).

Таблица 21. Результаты микологического исследования образцов гранита.

Виды микромицетов и КОЕ в пробе	Содержание, %
<i>Aspergillus niger</i>	17,48
<i>Aspergillus fumigatus</i>	14,92
<i>Penicillium chrysogenum</i>	1,48
<i>Penicillium duclauxii</i>	1,57
<i>Penicillium oxalicum</i>	1,73
<i>Ulocladium chartarum</i>	16,32
<i>Penicillium jensenii</i>	10,14
<i>Penicillium brevicompactum</i>	8,08
<i>Mucor racemosus</i>	18,38
<i>Mucor hiemalis</i>	8,16
<i>Rhizopus stolonifer</i>	1,73

Несмотря на то, что видовое разнообразие микроорганизмов, слагающих биопленки на поверхности гранита в Санкт-Петербурге в целом гораздо больше, чем соответствующие характеристики для сердобольского гранита, многие виды микромицетов совпадают с тем, что определено для гранитов в среднем. Таким образом, *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Ulocladium chartarum*, *Penicillium brevicompactum*, *Mucor racemosus*, *Mucor hiemalis* и *Rhizopus stolonifer* одинаково встречаются для обоих из рассмотренных видов камня, причем их распространенность примерно одинакова и составляет первые десятки % (Панова, Власов, 2015).

Заключение

В ходе исследования был выполнен значительный объем работ и сделаны некоторые выводы об особенностях разрушения камня в условиях городской среды. Во-первых, сердобольский гранит подвергается различным видам выветривания: физическому, химическому, биологическому и, усиливающему все перечисленные типы, антропогенному выветриванию, которое преимущественно представлено влиянием переносимых через атмосферу аэрозолей на поверхность камня, то есть химическим выветриванием.

Во-вторых, была оценена интенсивность выветривания путем подсчета индексов химического выветривания. Таким образом, было выявлено, что наиболее контрастными для сердобольского гранита являются индексы CIW и PL, которые следует использовать для оценки степени химического разрушения камня.

В-третьих, интенсивность накопления/рассеяния микроэлементов может быть определена путем расчета коэффициентов накопления, а также построения геохимического спектра распределения микроэлементов, который показал, что в корке гранита наиболее эффективно накапливаются U, Th, Ag, Y, Se, La, Sc, Co.

И наконец, биологическое выветривание гранита проявляется в виде образования биопленок на поверхности камня и представлено 11 видами микроорганизмов, заселяющих поверхность сердобольского гранита в условиях городской среды.

Список литературы

1. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. Учебник. — М.: Логос, 2000. — 628 с.
2. Борисов И.В. Каменоломни о.Тулолансаари // Дорога горных промыслов. — Петрозаводск.: Институт геологии Карельского научного центра РАН, 2014. — 216-235 с.
3. Борисов И.В. Месторождения строительного камня Северного Приладожья. История разработки и применения приладожского камня в архитектуре // Строительный камень: от геологии до архитектуры. — Петрозаводск, 2015. — 81-89 с.
4. Булах А.Г., Абакумова Н.Б. Каменное убранство центра Ленинграда. — Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1987. — 198 с.
5. Булах А.Г., Воеводский И.Э. Порфир и мрамор, и гранит... / Каменное убранство Петербурга. Книга седьмая. — СПб.: Издательский и культурный центр «Эклектика», 2007. — 160 с.
6. Булах А.Г. и др. Книга путешествий / Каменное убранство Петербурга. Книга пятая. — СПб.: «Сударыня», 2002. — 240 с.
7. Великославинский Д.А. Проблема гранитов рапакиви. — М.: АОЗТ «Геоинформмарк», 1995. — 156 с.
8. Власов Д.Ю. К вопросу об адаптивной эволюции микроскопических грибов // Труды Биологического НИИ СПбГУ “Актуальные проблемы микологии”. № 47. — СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. — 88-100 с.
9. Ефремова С. В., Стафеев К. Г. Петрохимические методы исследования горных пород: Справочное пособие. — М.: Недра, 1985. — 511 с.
10. Лукашев К.И., Лукашев В.К. Геохимия зоны гипергенеза. — Минск: Наука и техника, 1975. — 424 с.
11. Мейсон Б. Основы геохимии. Учебник. — М.: Недра, 1971. — 312 с.
12. Морозов М. В., Кемпе У., Борисов И. В. Минералого-петрографические особенности «сердобольских гранитов» из исторических горных выработок района Сортавалы (Северное Приладожье) // Фёдоровская сессия 2008: Тезисы докладов международной научной конференции. — СПб., 2008. — 287-289 с.
13. Наумов М.В., Кухаренко Е.А., Костин А.Е., Ремизов Д.Н. Практическая петрология: методические рекомендации по изучению магматических образований применительно к задачам госгеолкарт. — СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 2017. — 168 с.
14. Панова Е.Г., Власов Д.Ю. Оценка состояния гранита в памятниках архитектуры. — СПб.: Наука, 2015. — 190 с.

15. Реймерс Н.Ф., Яблоков А.В. Словарь терминов и понятий, связанных с охраной живой природы. — М.: «Наука», 1982. — 145 с.
16. Родыгина В.Г. Курс геохимии: Учебник для вузов. — Томск: Изд-во НТЛ, 2006. — 288 с.
17. Скляр Е.В., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Иванов А.В., Летникова Е.Ф., Миронов А.Г., Бараш И.Г., Буланов В.А., Сизых А.И. Интерпретация геохимических данных. Учеб. пособие. — М.: Интермет Инжиниринг, 2001. — 288 с.
18. Сырицо Л.Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования. — СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002. — 356с.
19. Теппер Е.З., Шильникова В.К. Практикум по микробиологии. Учебное пособие для ВУЗов. — М.: Дрофа, 2004.
20. Янин Е.П. Введение в экологическую геохимию. — М.: ИМГРЭ, 1999. — 68 с.
21. Ясников И.С., Нагорнов Ю.С., Горбачев И.В., Микеев Р.Р., Садовников П.С., Шубчинская Н.Ю., Аминаров А.В. Сканирующая электронная микроскопия как метод изучения микроскопических объектов электролитического происхождения // *Фундаментальные исследования*. № 1-3. 2013. — 758-764 с.
22. Bahlung H., Dobrzinski N. A review of the Chemical Index of Alteration (CIA) and its application to the study of Neoproterozoic glacial deposits and climate transitions in press // Arnaud E., Halverson G.P., Shields G.A. (eds.). *The Geological Record of Neoproterozoic Glaciations*. Geological Society, London, Memoir, 2009.
23. Cox R., Lowe D.R., Gullers R.L. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in southwestern United States // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995. Vol. 59. 2919-2940 p.
24. Harnois L. The CIW index: a new chemical index of weathering // *Sed. Geol.* 1988. Vol. 55. N 3-4. 319-322 p.
25. King M-T., Beikirch H., Eckhardt K., Gocke E., Wild D. Mutagenicity studies with X-ray-contrast media, analgesics, antipyretics, antirheumatics and some other pharmaceutical drugs in bacterial, Drosophila and mammalian test systems. *Mutation research*, 66. 1979. — 33–43 p.
26. Law K., Nesbitt H. et al. Weathering of granite tills and the genesis of a podzol // *American Journal of Science*. 1991. Vol. 291. 940-976 p.
27. Price J., Velbel M. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks // *Chemical Geology*. 2003. Vol. 202. 397-416 p.

28. Robert H. Webb. Confocal optical microscopy. Rep. Prog. Phys. 59. 1996. — 427-471 p.
29. Интерактивная электронная карта недропользования Российской Федерации [Электронный ресурс]. URL: <https://map.mineral.ru/>.
30. Образовательный ресурсный центр микроскопии [Электронный ресурс]. URL: <http://rocmm.spbu.ru/index.php>.
31. Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена. Кафедра геологии и геоэкологии // Геологические карты Ленинградской области [Электронный ресурс]. URL: <https://geoecology.nethouse.ru/page/157428>.