

Санкт-Петербургский государственный университет

ПРОКОПЕЦ Виктория Александровна

Выпускная квалификационная работа

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

Уровень образования:

Направление *05.04.01 «Геология»*

Основная образовательная программа *ВМ.5515.2019«Геология»*

Зав. кафедрой геохимии
профессор Чарыкова М.В.



Научный руководитель:
профессор Панова Е. Г.



Рецензент:
старший научный сотрудник,
Федеральное государственное
бюджетное учреждение
«Всероссийский научно-
исследовательский геологический
институт им. А.П.Карпинского»,
Енгальчев С. Ю.

Санкт-Петербург
2021

Оглавление

Введение	2
Глава 1. Краткий геологический очерк района.....	4
1.1. Стратиграфия.....	5
1.2. Магматизм	6
1.3. Месторождения гранита как строительного камня	15
Глава 2. Камень в условиях городской среды.....	21
2.1. История использования гранита в Санкт-Петербурге.....	21
2.2. Разрушение природного камня в городской среде	25
Глава 3. Структурно-текстурные и минералогические признаки выветривания гранита.....	39
3.1. Макроскопическая характеристика	39
3.2. Рентгеновская микротомография	43
3.3. Петрографические исследования	48
3.4. Микрорентгеноспектральный анализ и растровая электронная микроскопия	53
Глава 4. Геохимические особенности выветривания гранита.....	66
4.1. Макроэлементный состав.....	66
4.2. Микроэлементный состав	76
4.3. Модельные эксперименты динамики выветривания гранита	84
Глава 5. Биологическое выветривание гранита	95
5.1. Результаты конфокальной микроскопии	96
5.2. Виды микроорганизмов на поверхности гранита	99
5.3. Содержание тяжелых металлов в водных вытяжках гранита с биопленками	101
Заключение.....	103
Список литературы.....	106

Введение

Гранит является распространенным материалом, используемым при строительстве Санкт-Петербурга и других северных городов. Его повсеместное применение связано с разработкой месторождений различных видов гранита на берегу Финского залива и территории Карельского перешейка. Несмотря на то, что гранит – прочная порода, он подвергается разрушению под действием естественных и антропогенных факторов: выбросов предприятий, выхлопных газов, атмосферного загрязнения, вандализма, естественного старения.

Знание особенностей разрушения камня необходимо для эффективной работы архитекторов, реставраторов и горнодобывающих компаний. Среди актуальных вопросов, требующих решения в рамках данной работы, выделяется: степень внешнего изменения гранита со временем, влияние текстуры и структуры камня на интенсивность его выветривания, влияние загрязненности воздуха, зависимость степени гипергенеза от пористости породы, особенности биологического разрушения гранита в зависимости от его типа, прогнозирование устойчивости камня при его длительном использовании в конкретных условиях.

Целью написания выпускной квалификационной работы является выявление особенностей выветривания различных типов гранита в условиях городской среды.

Задачи:

1. документация различных типов выветривания гранита в Санкт-Петербурге;
2. выявление изменений минерального и химического состава гранитов при выветривании;
3. проведение модельных экспериментов динамики выветривания гранита;
4. изучение особенностей биологического выветривания гранита.

В качестве объекта исследования выступают образцы гранита рапакиви и сердобольского гранита, представляющие собой выпавшие фрагменты пород. Образцы гранита рапакиви отобраны на наб. реки Фонтанки, Университетской набережной, наб. реки Мойки, наб. канала Грибоедова, образцы сердобольского гранита - на наб. канала Грибоедова, Смольной набережной, наб. реки Карповки, наб. Обводного канала. Количество проб, исследуемых в ходе работы, составляет 8 биологических проб, 10 шлифов, 6 аншлифов и 16 порошковых проб сердобольского гранита и 15 шлифов, 10 аншлифов, 28 порошковых проб гранита рапакиви. С учетом 10 образцов «гранитной крошки» общее количество анализируемых проб составляет более 100.

В работе использованы следующие методы:

- фотодокументация состояния гранита в Санкт-Петербурге;
- макроскопическое описание пород;
- петрографические исследования;
- рентгеновская томография;
- рентгено-спектральный анализ;
- рентгено-фазовый анализ;
- микрорентгеноспектральный анализ и растровая электронная микроскопия;
- ИСП-МС анализ;
- модельный эксперимент по растворимости гранита;
- конфокальная микроскопия;
- микологический анализ;
- инверсионная вольтамперометрия;
- методы статистической обработки данных.

Таким образом, изучение и сравнение основных особенностей выветривания гранита рапакиви и сердобольского гранита необходимо для правильного выбора строительного материала и его дальнейшего сохранения и реставрации с целью увеличения срока службы камня.

Выражаю благодарность моему научному руководителю, Пановой Е. Г., за предоставленные материалы и помощь в написании работы. Также хочу поблагодарить Зеленскую М. С. за выполнение микологического анализа (Глава 5. Биологическое выветривание гранита). Я глубоко признательна всем сотрудникам ресурсных центров СПбГУ: ресурсный центр «Центр исследования и моделирования геологических и геоэкологических процессов и систем (Геомодель)», ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования», ресурсный центр микроскопии и микроанализа, ресурсный центр «Методы анализа состава вещества».

Глава 1. Краткий геологический очерк района

Территория добычи гранита рапакиви и сердобольского гранита охватывает юг Балтийского щита и зону его сочленения с осадочным чехлом Русской плиты. Месторождения сердобольского гранита находятся в пределах Северного Приладожья, в то время как гранит рапакиви прорывает породы западнее Ладожского озера на территории Карельского перешейка (рис.1). Необычное местоположение участка на стыке двух структур определяет сложность и разнообразие геологического строения района.

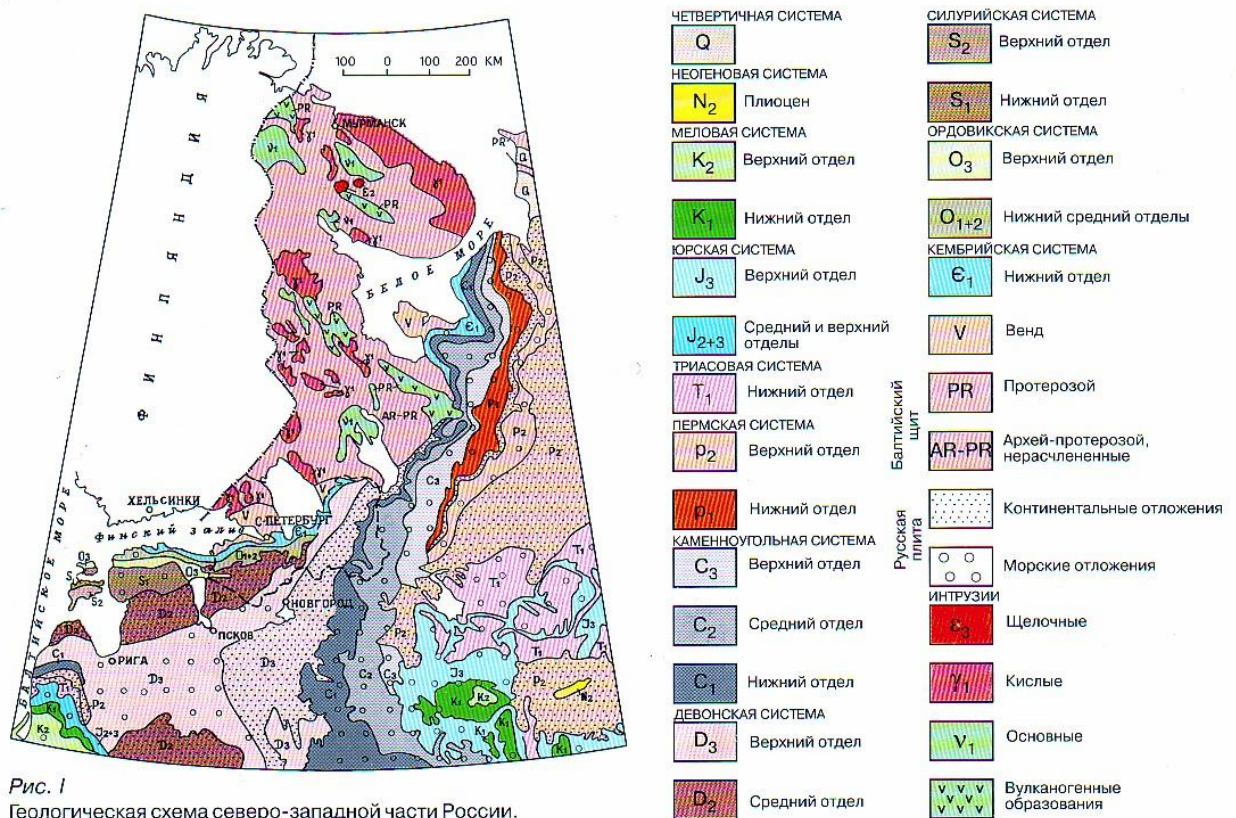


Рис. 1
Геологическая схема северо-западной части России.

Рис. 1. Геологическая карта района (<https://geocology.nethouse.ru/page/157428>).

Рельеф территории сложен чередованием гряд и холмов, разделенных ледниковыми долинами. Все структуры вытянуты в северо-западном направлении, откуда ранее наступал ледник, что подтверждается ледниковой переработкой материала, обилием валунов, а также наличием шпиховки и борозд скольжения на поверхности скальных выступов. В результате таяния ледника образовались камы – округлые холмы, сложенные оставшимися осадочными породами, которые ранее накапливались на дне ледниковых озер.

1.1. Стратиграфия

Территория добычи гранита, используемого для строительства и облицовки сооружений в Санкт-Петербурге, приурочена к месту 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 (PR_1), были подвержены значительным метаморфическим преобразованиям, их разделение на конкретные стратиграфические подразделения оказывается крайне сложным. Таким образом, эти отложения выделяются как лахденпохский метаморфический гнейсовый комплекс с возрастом около 1,92-1,88 млрд лет (Панова, Власов, 2015). Тем не менее, расчленить эту огромную толщу все же необходимо, так как минеральный состав слагающих пород значительно варьирует, что приводит к выделению метаморфаций.

Ринтальская метаморфация представляет толщи переслаивающихся гнейсов разнообразного состава, среди которых наиболее распространенными являются гранат-биотитовые и кордиерит-силлиманит-гранат-биотитовые гнейсы. Ровненская метаморфация сложена средне- и мелкозернистыми гнейсами гранат-биотитового и кордиерит-биотитового состава. Следующая - Куркиекская метаморфация, включает в себя чередующиеся гиперстен-биотитовые, гранат-биотитовые и гиперстен-гранат-биотитовые плагиогнейсы, двупироксеновые гнейсы, а также кристаллические сланцы.

Кухкинская метаморфация представляет собой гранат-биотитовые кристаллические сланцы амфибол-двупироксеновые и биотит-амфиболы и образованные по ним мигматиты. Купарсарская метаморфация включает известково-силикатные и волластонитовые породы и мрамора. Многие из перечисленных выше пород подвергаются мигматизации, то есть частичному переплавлению или внедрению порции магмы, что приводит к образованию неоднородной, чаще всего полосчатой породы, представляющей чередование лейкократового и меланократового вещества.

Вендские отложения (верхнего PR) выходят на поверхность на юго-востоке северной части Карельского перешейка. Породы нижней части представлены полимиктовыми грубо- и мелкозернистыми песчаниками серо-зеленого, серого и бурого цвета, которые выше сменяются гидрослюдистыми серыми глинами. Мощность отложений около 11 метров; залегают они несогласно на кристаллических породах фундамента, а сверху перекрываются более молодыми четвертичными отложениями.

Четвертичные отложения покрывают большую часть изучаемой территории, однако, их распределение неравномерно. Неровности в фундаменте приводят к

изменению мощности четвертичных отложений, вплоть до 30-60 м по долинам рек и озер. Типичные формы – остроугольные выходы скальных пород, на склонах которых накапливаются ледниковые отложения, в основном валунные пески и суглинки, супеси и пески (Панова, Власов, 2015).

1.2. Магматизм

Территория Карельского перешейка и Северного Приладожья является зоной широкого развития магматизма, в связи с чем принято выделение определенных интрузивных и ультраметаморфических комплексов пород (Панова, Власов, 2015):

1. Габбро-нориты, габбро-диориты, диориты;
2. Плагноклазовые и микроклин-плагноклазовые граниты, гранодиориты, кварцевые диориты, мигматиты;
3. Гнейсо-гранодиориты и порфиробластические граниты;
4. Плагномикроклиновые граниты и мигматиты;
5. Габбро-нориты, габбро, габбро-диориты;
6. Граниты, сиенито-граниты, гранодиориты, кварцевые диориты и кварцевые монзониты;
7. Плагномикроклиновые, порфиroidные, трахитоидные граниты, гнейсо-граниты;
8. Жильные образования.

Норит-эндербитовый Куркиекский комплекс представлен позднерифейскими вепсийскими отложениями и сложен диоритами, преобладающими кварцевыми и гиперстеновыми диоритами, эндербитами, плагногранитами и габбро-норитами.

Приозерский тоналит-диоритовый комплекс позднего карелия объединяет сразу 3 массива: Приозерский, Ровненский и Правдинский. Приозерский массив имеет тоналитовый, кварцево-диоритовый состав, а ближе к контакту зафиксировано появление пегматитов и аплитов. Ровненский массив является северо-западным окончанием Приозерского массива. Правдинский массив сложен диорито-гнейсами.

Основными породами Кузнеченского гранитного комплекса (верхний карелий) являются биотитовые порфиробластические граниты. Комплекс состоит из множества отдельных массивов, тем не менее можно выделить 3 гранитные фации, являющиеся общими для всех из них: пегматоидная фация с большими кристаллами розового граната, порфиробластическая с гранатом и слабо гнейсовидные граниты и трахитоидная фация с ксенолитами гнейсов.

Примером габбро-монзонит-сиенит-гранитного комплекса является Элисенварско-вуоксинский комплекс (верхний карелий), включающий 2 массива: Оярвинский и Вуоксинский. Оярвинский массив сложен гранодиоритами-граносиенитами и гранитами. Вуоксинский массив имеет граносиенитовый, гранодиоритовый состав, который на севере переходит в габбро-диоритовые породы.

Комплекс начала верхнего PR представлен гранитами рапакиви. Месторождения гранита рапакиви встречаются по всему миру; они приурочены к Восточно-Европейской, Северо-Американской, Южно-Американской платформам, реже – к Сибирской, Северо-Китайской платформе, Австралии, Африке и Антарктиде (Ларин, 2011). Однако нас интересуют граниты рапакиви Балтийского щита (рис. 2).

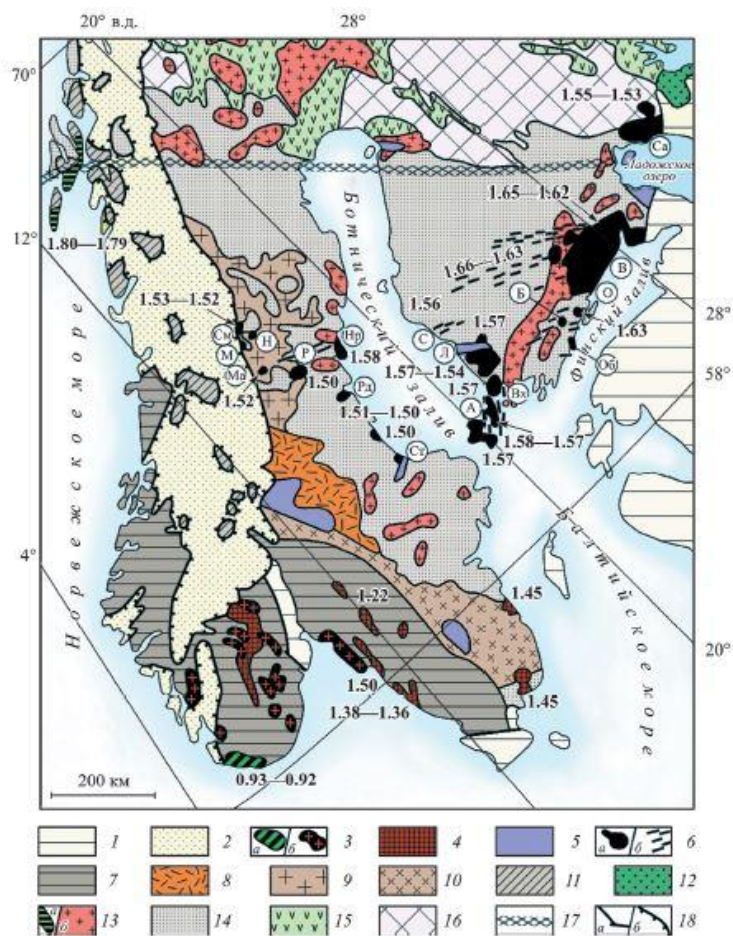
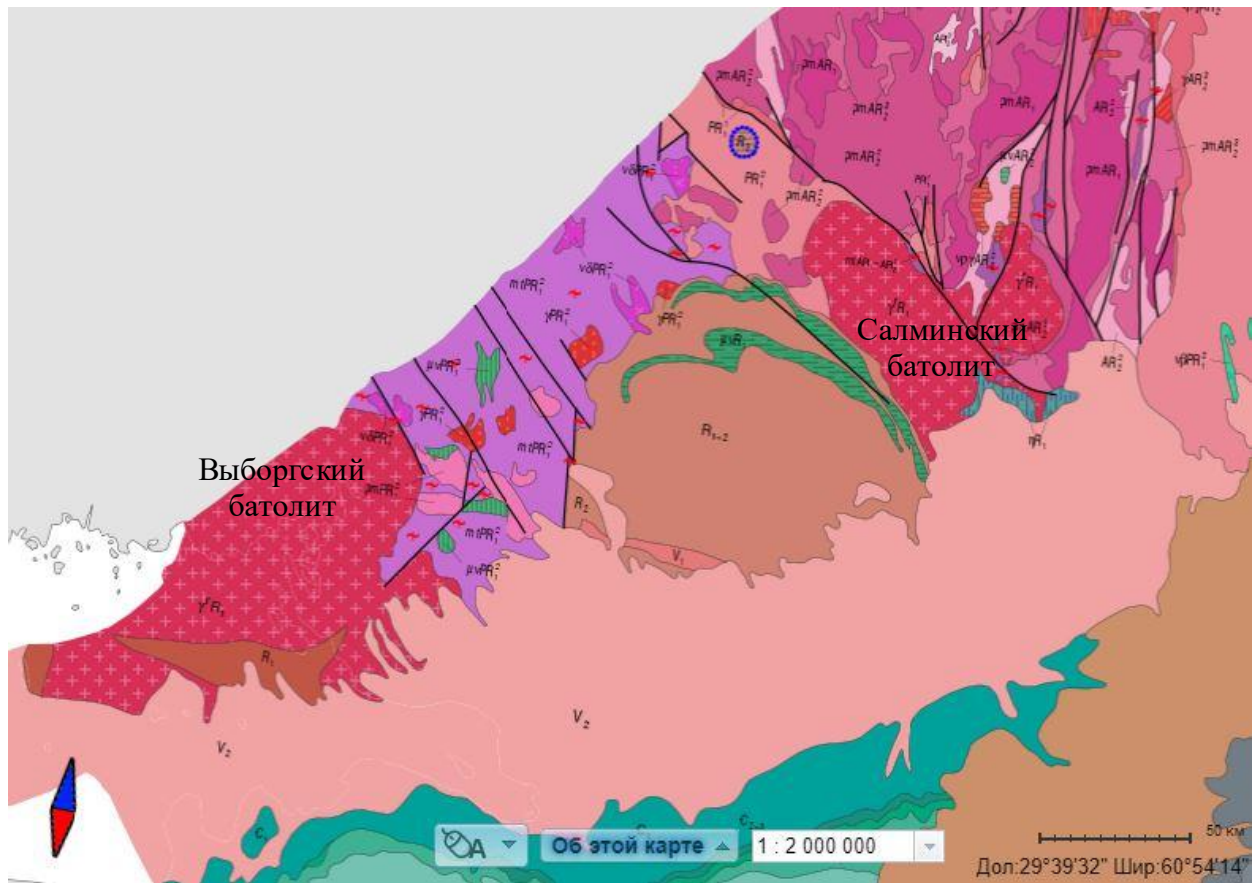


Рис. 2. Схема размещения плутонов гранитов рапакиви и ассоциирующих пород Балтийского щита (Ларин, 2011). 1 - фанерозойские образования чехла Восточно-Европейской платформы и грабена Осло; 2 - каледониды; 3 - поздние (1.00-0.90 млрд лет) свеконорвежские интрузии (а - чарнокит-анортозитовый плутон Роголанд; б - высококалийные граниты А-типа, типа Бохуса); 4 – постготские «анорогенные» интрузии 1.50-1.13 млрд лет; 5 - йотнийские грабены (1.46 млрд лет); 6 - субйотнийские (1.66-1.50 млрд лет) магматические комплексы (а - анортозит-рапакивигранитные массивы, б - рои даек диабазов и кварцевых порфиров); 7 - свеконорвежский домен (1.70-1.55 млрд лет);

8-11 - Трансскандинавский вулканоплутонический пояс: 8 - вулканоплутонический комплекс Дала, включая субвулканические граниты Сильян, Гамберг и Ратан (1.71-1.68 млрд лет), 9 - граниты Ревзунд (1.80-1.77 млрд лет), 10 - вулканоплутонический комплекс Смолланд-Вермланд (активной континентальной окраины, 1.85-1.79 млрд лет), 11 - нерасчлененные магматические образования; 12 - впадины вепсия на Карельском кратоне (1.76 млрд лет); 13 - поздне Svecofennianские постколлизийные интрузии, 1.82-1.77 млрд лет (а - чарнокит-анортозитовый комплекс островов Лофотен-Вестерален, б - высококалийные гранитоиды); 14 - Svecofennianские супракратальные образования и ранне Svecofennianские гранитоиды; 15 - раннепротерозойские субплатформенные впадины Карельского кратона (сумий, ятулий, людиковий); 16 - архейское основание Карельского кратона; 17 - граница областей распространения архейской и раннепротерозойской коры; 18 - дизъюнктивные нарушения (а - разломы, б - надвиги). Плутоны гранитов рапакиви: А - Аланд, Б - Бодом, В - Выборгский, Вх - Вехмаа, Л - Лайтила, М - Муллнасет, Ма - Мардсо, Н - Нордсо, Нр - Нордингра, О - Онас, Об - Оббнас, Р - Рагунда, Рд - Родо, Са - Салминский, С - Сиипи, См - Стомсунд, Ст - Стромсбро.

Выборгский комплекс прорывает породы на севере Карельского перешейка, образуя Выборгский массив (рис. 3). На севере к батолиту примыкают 2 небольших плутона – Ахвенисто и Суоминиеми. Интрузии прорывают вмещающие, метаморфизованные в амфиболитовой низкобарической фации породы (иногда до гранулитовой фации) – гнейсы и сланцы ладожской серии. Согласно геофизическим данным плутон имеет форму субгоризонтальной пластины. Возраст гранита рапакиви Выборгского плутона приблизительно оценивается в 1620-1700 млн. лет (Беляев, 1963). Выборгский батолит быстро внедрился в период 1900-1830 млн лет назад в метаморфизованные вмещающие породы, которые включают мигматизированные слюдястые сланцы, амфиболиты, кварц-полевошпатовые гнейсы, габбро, гранодиориты и богатые калием граниты.



- ### Легенда:
- Астроблимы, выраженные в масштабе
 - Колпотогенные образования
 - Тагамиты
 - Метаморфические образования
 - 30020,000000
 - Разломы, слитые по надвигом 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 архей (верхний лопий) (AR2\3)
 - Средняя часть верхнего архей (средний лопий) (AR2\2)
 - Плутонно-метаморфический комплекс самия (pmAR1)
 - Плутонно-метаморфические комплексы верхнего карелия (pmPR1\2)
 - Плутонно-метаморфические комплексы верхнего лопия (pmAR2\3)
 - Плутонно-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 (vrgAR2\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. 3. Геологическая карта Северо-западного Приладожья. На рисунке подписаны основные массивы гранита рапакиви. Масштаб 1 : 2000000 (<https://map.mineral.ru>).

В результате своего внедрения Выборгский батолит имеет на контакте зону соприкосновения шириной 5 км, подверженную контактово-метаморфическим изменениям во вмещающих породах. Контактный метаморфизм, преимущественно, пироксен-роговиковой фации. Микроклин во вмещающих породах превратился в ортоклаз под действием тепла от внедрившегося батолита. Оцениваемая температура кристаллизации составляет более 800 °С (Geotechnical report, 2018).

В строении Выборгского массива выделяются 5 фаз внедрения (Великославинский, 1995):

1. Первая фаза – сиениты, лапее-граниты (Ильинское месторождение облицовочного камня), состоящие из роговой обманки, биотита, плагиоклаза, калиевого полевого шпата и кварца;
2. Вторая фаза – кварцевые анортозиты, состоящие из плагиоклаза, кварца, клинопироксена, роговой обманки, биотита с овоидами розового калиевого полевого шпата;
3. Третья фаза – биотитовые и амфибол-биотитовые граниты рапакиви, которые характеризуются наличием овоидальных включений и называются – питерлиты, в случае отсутствия плагиоклазовой каймы вокруг калиевого полевого шпата, или выборгиты, в которых есть эта кайма. Данные породы широко развиты в пределах массива. Также встречаются и крупнозернистые граниты, для которых овоиды не характерны;
4. Четвертая фаза – трахитоидные биотитовые граниты, содержащие меньше овоидов, чем граниты второй фазы и состоящие из кварца, калиевого полевого шпата, плагиоклаза и амфибола. Встречаются в составе небольших массивов на севере от г. Выборг, где они прорывают упомянутые выше граниты третьей фазы;
5. Пятая фаза – дайки пегматитов и аплитов, иногда кварцевые жилы, которые пронизывают породы практически всего Выборгского массива.

Согласно классификации финского автора (Geotechnical report, 2018), на основе данных по изучению минерального состава и структуры гранитов рапакиви на примере Выборгского массива было выделено несколько разновидностей гранита:

1. Собственно, выборгит («нормальный рапакиви») является основной разновидностью гранита в Выборгском батолите (рис. 4а). Он имеет самое широкое распространение в виде однородных областей по всему батолиту. Текстура типичная для гранита рапакиви – округлые мегакристаллы калиевого полевого

шпата, окаймленные плагиоклазом (в большинстве случаев, но не всегда). Овоиды обычно распределяются равномерно, но меньшие по размеру овоиды встречаются чаще, чем крупные. Матрица между овоидами составляет около 25–30 % породы. Основной цвет выборгита - коричневый или темно-коричневый, а основные минералы - кварц, калиевый полевой шпат, плагиоклаз и роговая обманка.

2. Темный выборгит представляет собой отдельные угловатые или округлые зерна плагиоклаза, а также овоиды калиевого полевого шпата, окруженные каймой плагиоклаза темного цвета, пространство между которыми заполнено матрицей (рис. 4б). Гранит встречается в северо-западной части батолита. Цвет темно-коричневый или темно-серый. Обогащен плагиоклазом и роговой обманкой по сравнению с «нормальным выборгитом». Основные минералы темного выборгита те же, что и в первом типе.
3. Питерлит - гранит рапакиви с округлыми мегакристаллами калиевого полевого шпата (рис. 4в). Это второй по распространенности тип гранита, который встречается в виде отдельных внедрений в батолит. В этих гранитах овоиды калиевого полевого шпата редко окаймлены плагиоклазом. Иногда мегакристаллы могут быть угловатыми. Можно наблюдать переход питерлита в выборгит и порфиоровидный гранит рапакиви. Основной цвет питерлита - красный или бледно-красный. Основные минералы - калиевый полевой шпат, плагиоклаз, кварц и биотит.
4. Порфиоровидный гранит рапакиви состоит из угловатых мегакристаллов калиевого полевого шпата в среднезернистой матрице. Красный порфиоровидный гранит встречается в северной части батолита, его серая разновидность - в восточной. Основные минералы - калиевый полевой шпат, плагиоклаз, кварц и биотит.
5. Равномернозернистый гранит рапакиви включает несколько видов гранита рапакиви, найденных в Выборгском батолите. В восточной части батолита мелкозернистый гранит имеет темный, темно-зеленый или темно-серый цвет, который ему придают зерна калиевого полевого шпата и плагиоклаза. Гранит состоит из кварца, плагиоклаза, и калиевого полевого шпата. Среди мафических минералов присутствуют оливин, пироксен, роговая обманка и биотит. В северо-восточной части Выборгского батолита гранит имеет красный и коричневатокрасный цвет и содержит овоиды калиевого полевого шпата окаймленные или нет плагиоклазом. В этой части массива среди темноцветных минералов распространены роговая обманка и биотит, реже встречается диопсид и оливин. В северной части Выборгского батолита найден красный мелкозернистый гранит с

однородной текстурой, содержащий мегакристаллы калиевого полевого шпата с ободком плагиоклаза и угловатые мегакристаллы полевого шпата (рис. 4г). Основными минералами являются калиевый полевой шпат, кварц, плагиоклаз и биотит. В южной части Выборгского батолита встречается топазсодержащий порфиридный гранит рапакиви, который окружен серым топазоносным гранитом рапакиви, связанным с грейзеновой минерализацией (рис. 4д).

6. Аплитовый гранит рапакиви содержит отдельные кристаллы калиевого полевого шпата в мелкозернистой аплитовой матрице (рис. 4е). Красный или серый аплитовый гранит рапакиви встречается в виде рассеянных небольших интрузий в Выборгском батолите.
7. Другие типы пород представлены вертикально падающими дайками кварцевого порфира ярко красного или красно-коричневого цвета, встречающимися в южных частях Выборгского батолита. Вкрапленники содержат калиевый полевой шпат и кварц. Также характерны кварцевые жилы, пересекающие гранит рапакиви Выборгского батолита в северо-западном – юго-восточном направлении, в то время как режущие пегматитовые и аплитные дайки в основном приурочены к северо-востоку и юго-востоку. Одной из наиболее типичных ассоциирующих пород являются анортозиты. Анортозиты – темноцветные породы основного состава, в котором решающее значение имеет анортит. Батолит содержит 6 областей анортозита в восточной части. Анортозит - крупнозернистый, серый, черный или голубоватый облицовочный камень. Разновидность анортозита, в которой плагиоклаз переливается в разных цветах, называется «спектролитом».

Второй крупный массив гранитов рапакиви Балтийского щита – Салминский (рис. 3). Он расположен на восточном берегу Ладожского озера в месте пересечения Свекокарельской складчатой области и Карельского кратона. К югу от него расположены небольшие Улялегский и Лодейнопольский сателлитные интрузивы рапакиви. Массив расположен вдоль границы древнего Карело-Кольского домена, сложенного архейскими тоналито-гнейсами, и позднепалеопротерозойскими метаморфическими породами Свекофеннского домена (рис. 5). В западной части Салминский батолит перекрывается рифейскими вулканогенно-осадочными образованиями салминской свиты (1,35 млрд лет). Общая морфология Салминского интрузива характеризуется клиновидным выходом основных пород в юго-восточной части массива с изгибом его гранитоидной части, что свидетельствует о деформации массива в пологую складку, ось которой погружается в юго-западном направлении (Шарков, 1999).

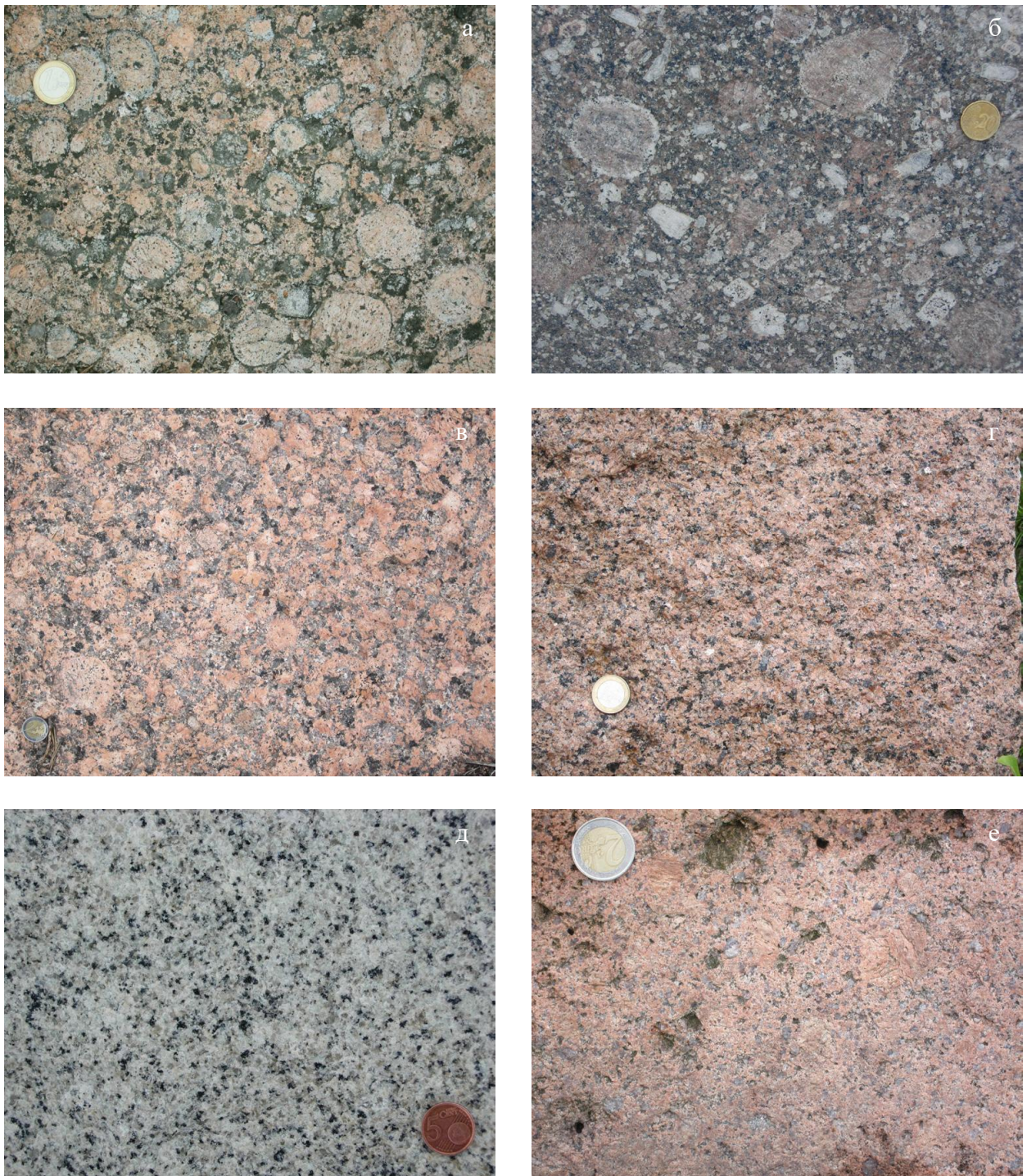


Рис. 4. Разновидности гранитов в Выборгском батолите (Geotechnical report, 2018): а – выборгит, б - темный выборгит, в - питерлит, г - мелкозернистый гранит с однородной текстурой, д - топазсодержащий гранит рапакиви, е - аплитовый гранит рапакиви.

Для Салминского плутона характерна отчетливо выраженная зональность в расположении главных типов пород (рис. 5). Северная часть массива образована равномернозернистыми биотитовыми гранитами (1538,4–1535 млн лет), которые к югу сменяются розовыми овоидными гранитами рапакиви - выборгитами (1540,6-1537,9 млн лет), затем серыми мелкоовоидными гранитами рапакиви, кварцевыми диоритами,

кварцевыми монцонитами и монцонитами. Габбронорит-анортозиты и анортозиты, с прослоями норитов и ортопироксенитов встречаются в южной части интрузива. Альбитизированные лейкократовые топазсодержащие граниты и грейзены, образующие жилы и мелкие дайкообразные тела, завершают формирование комплекса (Шарков, 1999).

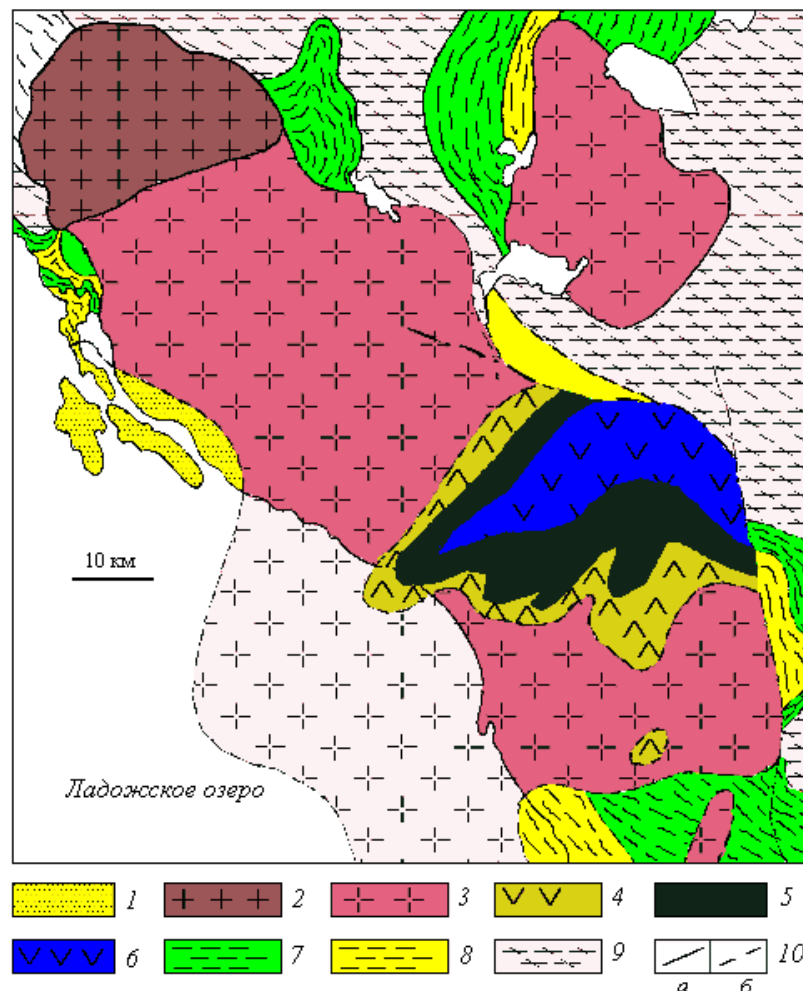


Рис. 5. Схема геологического строения Салминского и Улягского интрузивов (Шарков, 1999). 1 - вулканогенно-осадочные образования мезопротерозойской салминской свиты; 2 - розовые равномернозернистые граниты; 3 - розовые рапакиви; 4 - серые рапакиви и диориты; 5 - монцониты и кварцевые монцониты; 6 - габбронорит-анортозиты и нориты; 7-8 - вулканогенно-осадочные образования позднего палеопротерозоя: 7 - ятулий Карельского кратона, 8 - сортавальская серия (свекофенниды); 9 - архейские тоналито-гнейсы; 10 - геологические границы: а - прослеженные, б - предполагаемые. Пунктиром показано западное продолжение массива под акваторией Ладожского озера по геофизическим данным.

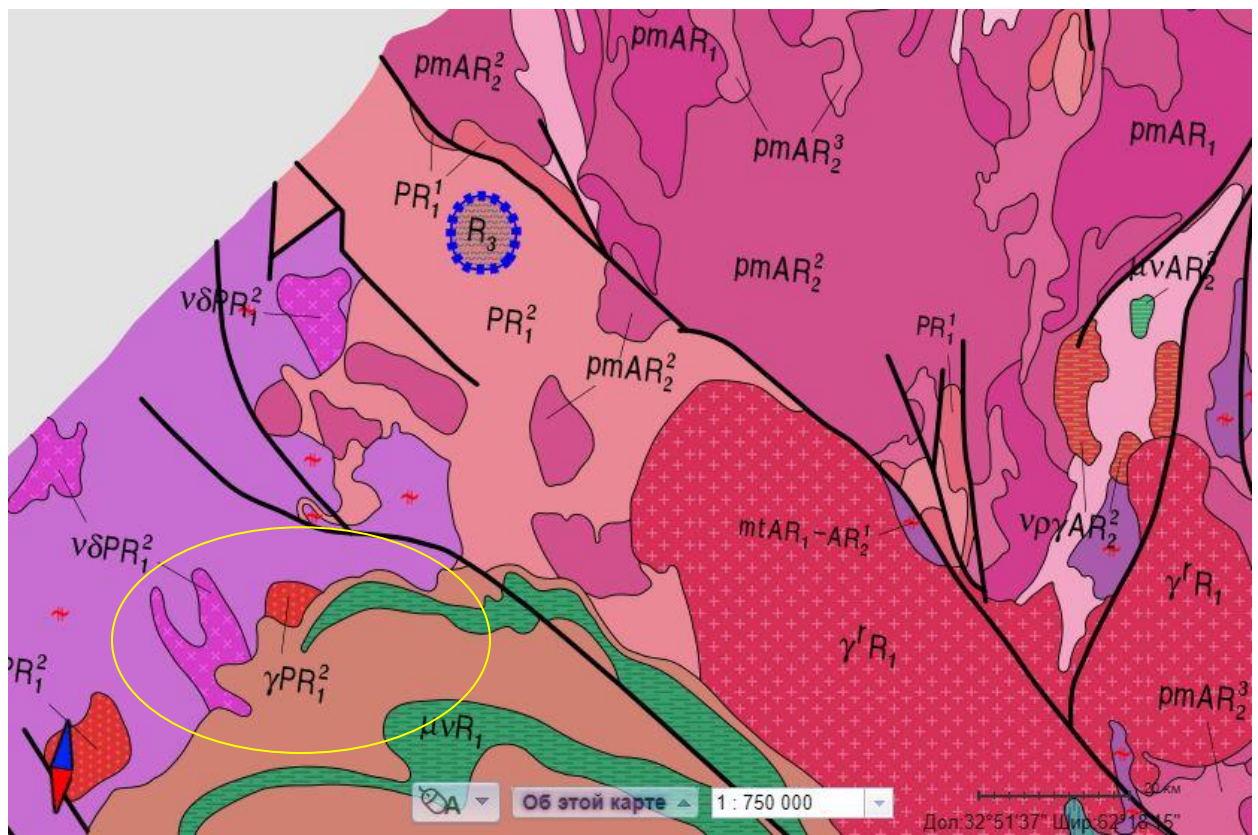
Название «сердобольский гранит» объединяет несколько разновидностей серых плагиогранитов, добываемых на северных и северо-западных берегах Ладожского озера, а также на соседних островах, недалеко от г. Сортавала (рис. 6). Несмотря на то, что минеральный состав и геологическое положение плагиогранитов схожи, каждый интрузив характеризуется своими структурно-текстурными особенностями. Наибольшее количество каменоломен расположено на о. Тулолансаари, сложенном породами Ладожской серии раннего протерозоя - сланцами, кварцито-песчаниками, амфиболитами, гранитами и гнейсами (Борисов, 2020), имеющими возраст около 1,86-1,87 млрд лет (Морозов и др., 2008).

Самые масштабные разработки сердобольских гранитов проводились в восточной части о. Тулолансаари, на горе Руотсенкаллио, практически целиком сложенной светло-серыми с голубым оттенком мелко- и среднезернистыми плагиогранитами, плавно переходящими во вмещающие породы (<http://museum-sortavala.ru/kamni-tulola.html>). Кроме этого, сердобольские граниты добывались на мысе Импиниеми и о. Риеккалансаари (Морозов, 2012).

1.3. Месторождения гранита как строительного камня

Ленинградская область и республика Карелия являются лидирующими субъектами Северо-Западного федерального округа по количеству месторождений, запасам и добыче облицовочного камня, среди которого большая часть – граниты. Широкое многообразие гранитов использовано в убранстве Санкт-Петербурга: гранит рапакиви, кузнеченский, гангутский, валаамский, сердобольский, каменногорский, нишадтский гранит, гранит Антреа, Ковантсари (рис. 7).

Основными критериями рентабельности разработки месторождения строительного камня являются геологические параметры объекта, технологические характеристики породы, природно-географические и экологические условия (Кузьминых, 2019). Главные свойства строительного камня - его внешний облик, прочность и податливость обработке. В зависимости от этих свойств выбирается технология добычи и обработки горной породы, отрасль ее использования. При работе с камнем необходимо учитывать его прочностные характеристики, твердость, плотность, пористость, морозостойкость материала, его истираемость, водопоглощение, радиоактивность. Например, сердобольский гранит является одним из наиболее прочных типов гранита, а гранит рапакиви – наименее прочным, что также проявляется в сложности его полировки.



Легенда:

- Астроблемы, выраженные в масштабе
- Коптогенные образования
 - Тагамиты
- Метаморфические образования
 - 30020.000000
- Разломы, слитые по надвигам 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)
- Плутоно-метаморфический комплекс саамия (pmAR1)
- Плутоно-метаморфические комплексы верхнего карелия (pmPR1\2)
- Плутоно-метаморфические комплексы верхнего лопия (pmAR2\3)
- Плутоно-метаморфические комплексы среднего лопия (pmAR2\2)
- Метаморфические комплексы верхнего карелия (mtPR1\2)
- Метаморфические комплексы саамия и нижнего лопия (mtAR1-AR2\1)
- Граниты, гранодиориты, плаггиограниты, граносиениты (gPR1\1\2)
- Плаггиограниты, диориты, габбродиориты, габброиды (vpgAR2\1\2)
- Граниты-рапакиви (grR1)
- Анортозиты, габброанортозиты, габбронориты (nR1)
- Габбродиориты, диориты, плаггиограниты (vdPR1\1\2)
- Монцогаббро, монциты, габбро, сиениты, диориты (vmR1)
- Монцогаббро, монциты, габбро, сиениты, диориты (vmPR1\1\2)
- Монцогаббро, монциты, габбро, сиениты, диориты (vmAR2\1\3)
- Территории субъектов Северо-Западный ФО
- Сопредельные государства

Рис. 6. Геологическая карта Северо-западного Приладожья. Желтым цветом отмечена граница участка, в пределах которого разрабатывался сердобольский гранит. Масштаб 1 : 750000 (<https://map.mineral.ru>).

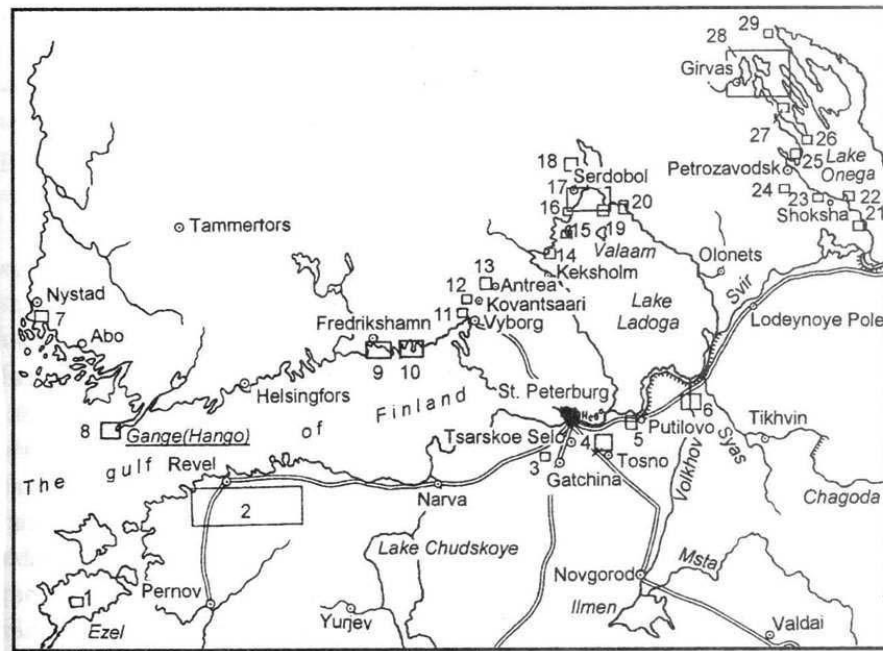


Рис. 7. Места добычи камня в окрестностях Санкт-Петербурга (Булах, Абакумова, 1987).

В настоящее время разрабатываются граниты и гнейсо-граниты Кузнеченского и Бородинского массивов, гнейсы и гранито-гнейсы Боровинского участка, граниты рапакиви Выборгского массива (в том числе на территории Финляндии, рис. 8), граносиениты массива Оярви, выходы габбро вблизи Каменногорска. Одно из крупнейших месторождений облицовочного камня в России - карьер «Возрождение», разрабатывающий граниты Выборгского массива с 1918 года. Разведанные запасы месторождения составляют примерно 7,5 млн м³.

Выборгский массив включает различные типы гранита, поэтому и цвет камня сильно отличается в зависимости от его минерального состава. Самые популярные – серые граниты. Розовые и бежево-розовые оттенки камня характерны для переходных разновидностей между гранитами второй и третьей фаз внедрения, выделенных в строении Выборгского массива. Часть месторождения слагают граниты третьей фазы – выборгиты, которые обладают декоративной привлекательностью, но не добываются ввиду их микротрещиноватости (Кузьминых, 2017).

Помимо микротрещин, следует обращать внимание на трещины отдельности, связанные с особенностями строения пласта, удельным водопоглощением пород и изменением горного давления. При количестве трещин отдельности более 20 % месторождение считается нерентабельным для разработки. Расстояние между трещинами определяет максимальный размер добываемых блоков камня. Трещины выветривания

образуются при резких изменениях температуры в поверхностном слое земли. Их характер зависит от рельефа местности (Панова, Власов, 2015).

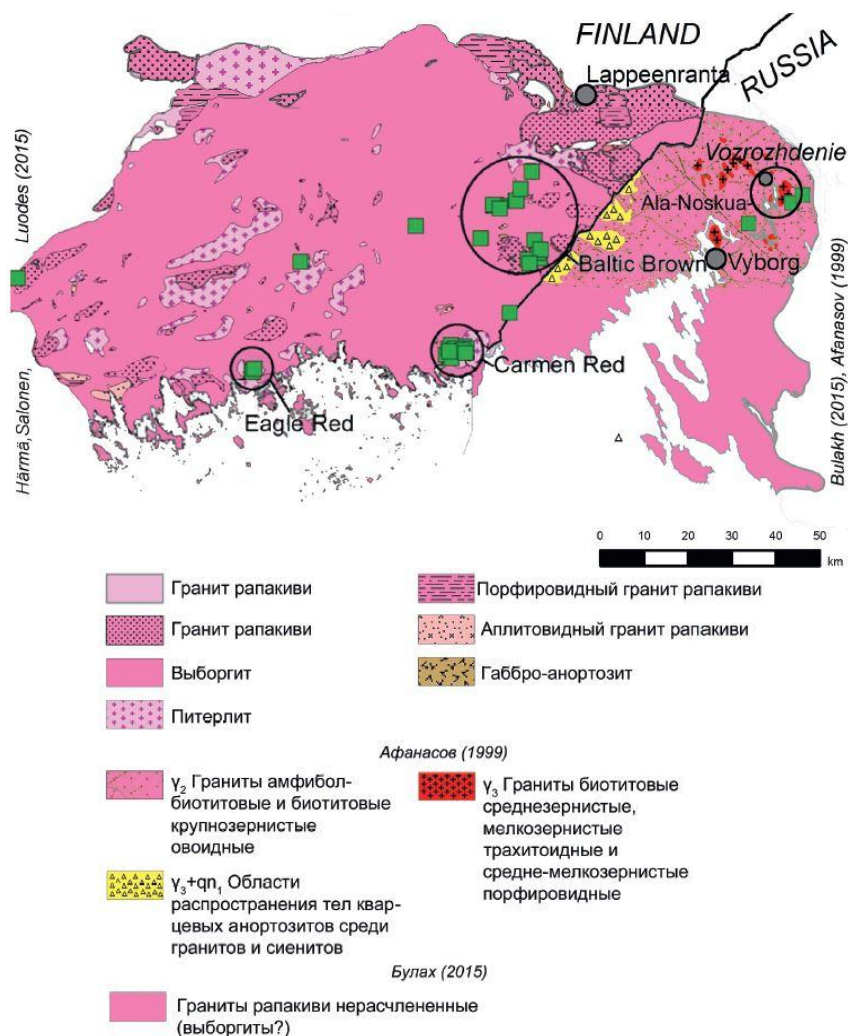


Рис. 8. Схема данных о геологическом строении Выборгского массива и места добычи облицовочного камня (Bulakh et al, 2020).

Самый популярный способ добычи гранитных блоков на карьере «Возрождение» – буровзрывной. Выбирается участок, на котором бурятся шурпы по заранее намеченной сетке, после чего они заряжаются, и происходит взрыв. Шурпы закладываются с учетом трещиноватости пород параллельно вырабатываемому забою в один ряд.

В методе алмазно-канатного пыления алмазный канат заправляется в канатный автомат, отрезаемый блок охватывается свободным концом каната и образуется петля, которая при вращении каната разрезает породу. Метод современный, но затратный: возникающее горное давление способствует тому, что канаты часто рвутся, а необходимость их охлаждения приводит к большому расходу воды около 60 л в минуту.

Метод отделения гранитных блоков из массива гидроклинной установкой включает оконтуривание путем бурения шпуров. После этого с помощью насосов гидравлической

насосной станции происходит подача рабочей жидкости в силовой цилиндр двустороннего действия гидроклина, что приводит к поступательному движению гидроклинового поршня. Клин раздвигает закладные щечки, установленные в шпур, происходит раскол и отделению гранитного блока (Нугуманова, 2019).

Сердобольские граниты добывали с 1770-х до 1930-х годов на северных островах Ладожского озера. Первые каменоломни были заложены на о. Тулолансаари на месте заброшенных шведских выработок (рис. 9). Эти граниты использовались для украшения стен Мраморного дворца в Санкт-Петербурге. Каменоломни находились в восточной части острова Тулолансаари, в Мёнтсёля, на склонах горы Руотсенкаллио.



Рис. 9. Каменоломни строительного камня Северного Приладожья (Борисов, 2009).
Обозначения на карте: 1 – Рускеала, 2 - Орьятлахти, 3 - Кирьявалахти, 4 - Сортавала, 5 - Риеккалансаари, 6 - Ваннисенсаари, 7 - Тулолансаари, 8 - Ювень, 9 - Импиниеми, 10 - Сюскюянсаари, 11 - Путсаари, 12 – Валаам.

Самая крупная ломка "Руотсенкаллио-1" к моменту закрытия приняла вид карьера площадью 4500 м² и глубиной 5-12 м. В этой выработке в 1840-е годы добывали монолиты для атлантов, герм, колонн залов и лестничных площадок Эрмитажа и опор

Николаевского моста. С учетом системы трещин удавалось получать блоки объемом 1,5-15 м³. Общее количество добытого камня составляет 25 тыс. м³.

На ломке "Руотсенкаллио-2" сердобольские граниты добывали полутраншеями глубиной 2-4 м и длиной до 400 м. Полученные блоки камня имели объем в среднем 1,4 м³. Гранит использовался для строительства, украшения зданий Санкт-Петербурга и изготовление надгробий.

В конце XIX века на восточном склоне горы Руотсенкаллио появилась каменоломня "Руотсенкаллио-3". Добываемые блоки гранита имели средний объем 0,5 - 2 м³ и применялись для строительства и изготовления надгробий.

В XIX веке начали добывать сердобольские граниты в 3-х каменоломнях на о. Ваннисенсаари (рис. 9). Самый большой карьер, площадью 2400 м² и глубиной до 3 м, позволял получать блоки объемом до 5 м³. Граниты с этого острова использовались для сооружения Невских ворот Петропавловской крепости, на кладку цоколя и лестницы Михайловского замка и цоколя Казанского собора, на изготовление колонн и пилястр Октябрьской лестницы Эрмитажа.

В это же время начались разработки сердобольского гранита на мысе Импиниеми. Там получали блоки объемом до 5 м³, которые затем использовались в Санкт-Петербурге, Новгороде и Петродворце.

Сердобольские граниты с четкой гнейсовидной текстурой в XIX - начале XX века добывали на о. Риеккалансаари, у деревень Нукутталаhti и Парола. Гранит применялся при строительстве Санкт-Петербурга и Сортавалы, а также для изготовления надгробий (Борисов, 2009).

Основной способ добычи сердобольского гранита – буроклиновый. Выбранный участок очищали от растительности и земли, размечали контур будущего блока с помощью молота и долото, выбивая борозды глубиной 6-7 см, в бороздах высверливали вертикальные шпуров диаметром 15-20 мм, при отсутствии нужной пластовой трещины монолит снизу подбуривали, с помощью металлических клиньев, вбитых в борозды между шурпами, отрывали блок от скалы. Отделенные блоки отесывали, придавая им нужную форму и размеры, и транспортировали на судах в Петербург (<http://museum-sortavala.ru/kamni-tulola.html>).

В 1914 году сердобольский гранит перестали разрабатывать для использования в Санкт-Петербурге. Однако с 1920 по 1939 годы эти граниты продолжали добывать на о. Риеккалансаари и применять в строительстве г. Сортавала (Борисов, 2009).

Глава 2. Камень в условиях городской среды

Условия среды такого крупного города как Санкт-Петербург отличаются от естественных условий нахождения гранита. Влияние антропогенных факторов ускоряет процесс разрушения камня, что негативно сказывается на внешнем виде и прочности гранитных сооружений. Многообразие использованных видов гранита в убранстве города требует индивидуального подхода к сохранению и реставрации каждого из них.

2.1. История использования гранита в Санкт-Петербурге

Первым использовать камень в строительстве Санкт-Петербурга начал Петр I. По его задумке Санкт-Петербург должен был стать каменным городом. Однако это правило постоянно нарушалось в связи с нехваткой каменного материала, вместо которого применяли дерево. В те времена чаще всего использовали плитчатый известняк и плитчатый мраморовидный известняк, известковый туф, привозной мрамор и гранит (Булах, 2009).

После прихода к власти Екатерины II с 1762 года началась облицовка центральных набережных города гранитом. Впервые гранит рапакиви использован в облицовке Дворцовой набережной между Зимней канавкой и Марсовым полем и при строительстве Эрмитажного моста. В это же время возвели Прачечный и Верхне-Лебяжий мосты (Булах и др., 2016).

Из гранита рапакиви построена арка Новой Голландии, основание фундамента Мраморного дворца, стены Петропавловской крепости. Гранит рапакиви применялся в облицовке фасадов Академии художеств, при строительстве портала особняка канцлера Российской империи А. А. Безбородко на Почтамтской улице, основания Ростральных колонн. Блоки гранита рапакиви использованы в облицовке подиума Биржи, цоколя здания Главного штаба. Этим гранитом сложен тротуар Университетской набережной напротив домов 1-5. Всем известный Гром-камень, на котором установлен Медный всадник, на самом деле состоит из 3-х частей розового крупнозернистого гранита рапакиви (Булах и др., 2016).

В начале XIX века гранитом рапакиви были облицованы берега Невы на Васильевском острове. Каменные шары и постаменты фигур древнеегипетских сфинксов также сделаны из этого вида гранита. Многие набережные – набережная реки Мойки, набережная реки Фонтанки, набережная канала Грибоедова, набережная Крюкова канала, построены из гранита рапакиви. Гранит использован в облицовке цоколей

Адмиралтейства, Генерального штаба, Сената и Синода. Знаменитая Александровская колонна состоит из огромного монолита гранита рапакиви.

Гранит рапакиви часто использовали во внутреннем убранстве сооружений: колонны церкви Архангела Михаила внутри Инженерного замка, колонны Казанского (рис. 10) и Исаакиевского соборов, огромная ванна в Баболовском дворце.



Рис. 10. Гранит рапакиви (выборгит) в колонне внутри Казанского собора (Булах и др., 2016).

Исторически, после облицовки набережных центральной части города гранитом рапакиви, начали добывать и использовать в качестве облицовочного камня кузнечненский или каарлахтинский гранит. Этим гранитом облицованы многие набережные города: Выборгская, Арсенальная, Свердловская, Робеспьера, Синопская, Фарфоровская, Петроградская, часть набережной Макарова, набережная Малой Невки, набережная Средней Невки, Ждановки, Карповки, Охты, Обводного канала, Морская набережная. Кузнечненский гранит использован в пьедесталах памятников А. С. Пушкину на площади Искусств, В. И. Ленину на Московской площади, А. С. Попову на Петроградской стороне, М. В. Ломоносову на Университетской набережной (Панова, Власов, 2015).

В конце XIX-начале XX века для строительства Санкт-Петербурга начали применять гангутский гранит. Из этого гранита сделаны многие части Литейного моста, им облицовано здание бывшего страхового общества «Россия» (рис. 11), Буддийский храм на Приморском проспекте, фасад бывшего магазина Фаберже.



Рис. 11. Здание бывшего страхового общества «Россия» (Романова, 2018).

Валаамский гранит использован в облицовке Буддийского храма в Старой Деревне и костела Французского посольства. Монастырский гранит похож на валаамский; он добывался на соседнем о. Св. Сергия. Этот гранит использован в пьедестале памятника Екатерине II на Невском проспекте.

Каменногорский гранит (Антреа) использован в облицовке гостиницы «Астория», памятнике Куинджи на Смоленском кладбище.

Гранит Ковантсари (Возрождение) похож на гранит рапакиви. Он использован в плитах пола большого перронного зала Московского вокзала.

После облицовки части набережных центральной части города кузнеченским гранитом, начали разрабатывать месторождения сердобольского гранита. Выделяется несколько этапов использования сердобольского гранита. В 1770-1810-е годы сердобольский гранит использовали в кладке фундаментов и цоколей Михайловского замка, Казанского собора, на облицовку стен Мраморного дворца, сооружение Невских ворот Петропавловской крепости.

В 1830-1850-е годы из сердобольского гранита были вытесаны колонны Иорданской лестницы Зимнего дворца, колонны парадной лестницы Нового Эрмитажа, колонны "Двенадцатиколонного" и "Двадцатиколонного" залов, атланты (рис. 12) и гермы главного фасада здания Нового Эрмитажа, колонны Славы, колонны портала Николаевского дворца, декор интерьеров Новомихайловского дворца, облицовка пилонов особняка В. А. Вонлярского, цоколь дома Демидовых.



Рис. 12. Атланты портика Нового Эрмитажа (<https://www.visit-petersburg.ru/ru/showplace/199385/>).

В 1850-1870-е годы сердобольский гранит использовали в Петродворце, для изготовления пьедесталов памятников И. А. Крылову, Николаю I, Екатерине II.

В конце XIX века из сердобольского гранита выполнили ледорезы Литейного и Кировского мостов в Санкт-Петербурге. В начале XX века сердобольский гранит использовали в облицовке стен многих зданий: М. Ф. Кшесинской и С. Н. Чаева, компании "Зингер", Вавельберга, Управления Октябрьской железной дороги, К. И. Розенштейна (Борисов, 2009).

Нишгадтским гранитом облицовано здание бывшего Русского торгово-промышленного банка (рис. 13).

С 1999 года начали добывать еще одну формацию гранита рапакиви месторождения Ала-Носкуа. Гранит использован для создания пьедестала памятника Александру Невскому на площади перед лаврой (Булах и др., 2016).

В современной архитектуре Санкт-Петербурга часто применяются граниты Ладожского месторождения. Они использованы во внутреннем интерьере Ладожского вокзала, при создании памятника воинам-интернационалистам, погибшим в Афганистане, памятного знака «300-летию города, порта и таможни» на Васильевском острове, памятника Жамбулу Жамбаеву (Панова, Власов, 2015).



Рис. 13. Русский торгово-промышленный банк (Романова, 2018).

2.2. Разрушение природного камня в городской среде

Под гипергенезом понимаются поверхностные изменения пород и минералов в коре выветривания и биосфере суши и гидросфере. Изучение процессов выветривания позволяет объяснить многие закономерности миграции элементов в земной коре, их рассеяние и концентрацию в ландшафтах и породах (Лукашев, Лукашев, 1975).

Что касается выветривания камня в городской среде, разные виды гранита выветриваются с различной интенсивностью. Гранит рапакиви является наиболее подверженным разрушению по сравнению с другими типами гранита из-за его неравномерной зернистости с включениями крупных овоидов полевого шпата. Тем не менее, за 300 лет его применения в архитектуре Санкт-Петербурга гранит рапакиви не выглядит выветрелым. Сердобольский гранит отличается мелкой зернистостью и однородной текстурой, что делает его более стойким к разрушению.

Выветривание может быть абиогенным и биогенным, связанным с воздействием на горную породу живых организмов. Абиогенное выветривание включает физическое (механическое) и химическое выветривание пород. Отдельно выделяют антропогенное воздействие человека, которое ускоряет действие остальных видов выветривания.

Физическое выветривание – механическое разрушение породы без существенного изменения состава обломков. Основные факторы физического выветривания: воздействие ветра, температурные колебания, замерзания и оттаивания воды, кристаллизация содержащихся в воде солей, влияние растительных и животных организмов (Панова, Власов, 2015).

Суточные и сезонные колебания температуры окружающей среды приводят к изменению объема горных пород. Возникающие напряжения вызывают появление трещин, отслаивание, отшелушивание пород, раскалывание слагающих породу зерен минералов. В результате температурного выветривания породы могут разрушаться с образованием обломочных зерен размером от 0,005 мм до 10 см.

Вода при замерзании увеличивает свой объем на 9 %. Если горная порода содержит трещины, в которые попадает вода, при отрицательных температурах порода раскалывается по этим трещинам. Такой вид выветривания называется морозным выветриванием.

Важный фактор механического выветривания горных пород в городской среде – ветровая коррозия. Ветровая коррозия выражается в разрушении пород под влиянием ветра, несущего песчаные и пылеватые частицы (Ветровая коррозия, 2010). Загрязненная атмосфера крупных городов содержит большое количество твердых примесей, оказывающих абразивное воздействие на камень. Частицы могут иметь природное или техногенное происхождение. Природные частицы являются продуктами выветривания камня, используемого в архитектуре города, или почвы. Источник техногенных частиц – выбросы с предприятий.

В условиях жаркого, сухого климата большое значение имеет кристаллизация солей из трещинных вод. В дневное время солнце нагревает горные породы, и содержащаяся в них влага вместе с солью поступает к поверхности по капиллярным трещинам. Растущие кристаллы соли оказывают давление на стенки трещин. Трещины расширяются, породы разрушаются.

Механическое разрушение пород может стать результатом физического воздействия живых организмов: корней растений, землероев, камнеточцев (Леонтьев, Рычагов, 1988).

По результатам изучения повреждений гранита в Санкт-Петербурге было выделено 5 типов физического выветривания камня: огрубление поверхности, впадины и углубления, отслаивание, трещины, сколы и утрата фрагментов (Панова, Власов, 2015).

Наиболее распространенное огрубление поверхности гранита является результатом частичной потери породой минеральных зерен (рис. 14). Такому процессу особенно подвержены открытые участки камня. Интенсивность разрушения определяется ориентацией поверхности в пространстве: горизонтальное или вертикальное положение, направление господствующих ветров.



Рис. 14. Огрубление поверхности гранита. Фото с набережной Обводного канала.

В зависимости от устойчивости минералов к выветриванию выделяют: весьма устойчивые – кварц; устойчивые – калиевый полевой шпат, кислые плагиоклазы, мусковит; неустойчивые – средние плагиоклазы, пироксены, амфиболы; весьма неустойчивые – основные плагиоклазы, биотит, хлорит. Таким образом, первыми будут разрушаться основные плагиоклазы, биотит и хлорит, а кварц останется практически неизменным.

Впадины и углубления на поверхности камня появляются в результате выпадения сразу нескольких зерен минерала. Это является признаком глубокого выветривания. В породах, содержащих овоиды, например, в граните рапакиви, углубления будут иметь округлую форму.

Отслаивание происходит в результате нагревания верхней части камня. При повышении температуры увеличивается объем слагающих породу минералов. Образующиеся параллельно поверхности трещины способствуют отслаиванию и отшелушиванию пород.

Образующиеся в породах трещины можно разделить на 3 вида: макротрещины, микротрещины выветрелой корки и внутренние трещины. Трещины отдельности хорошо видны в карьере и в городе, например, в тротуарных плитах. Микротрещины выветрелой корки образуются в процессе гипергенеза. Они ориентированы перпендикулярно поверхности. Их количество уменьшается с глубиной. Появление микротрещин в большей

степени характерно для минералов с хорошей спайностью (полевые шпаты, амфиболы). Внутренние трещины вызваны структурной и минеральной неоднородностью породы.

На месте трещин часто могут образовываться сколы, которые в дальнейшем приводят к утрате целых фрагментов пород (рис. 15). При кладке тротуарных плит наиболее подвержены сколам краевые части. Постепенное откалывание небольших частей плиты приводит к расширению расстояния между ними. В таких зазорах накапливается пыль, выветрелые зерна минералов, органические частицы (Панова, Власов, 2015).



Рис. 15. Сколы и их цементация на гранитном столбике. Фото с набережной Обводного канала.

В отличие от физического выветривания, химическое выветривание проявляется в химическом преобразовании минералов и горных пород под действием различных агентов: воды, кислорода, углекислого газа, угольной, серной, азотной и органических кислот, сероводорода, метана, аммиака. В последнее время особое внимание стали уделять тяжелым металлам, накапливающимся в атмосферной пыли. Например, ведется мониторинг Fe, Cd, Co, Mn, Ni, Cr, Zn, Pb, Te, Hg. Воздействие CO_2 и SO_2 на гранит и цемент гранитных блоков приводит к образованию корок гипса и кальцита. Эти корки обесцвечивают поверхность камня и ухудшают внешний вид сооружений.

Основными процессами химического выветривания является растворение, выщелачивание, окисление, гидратация, карбонатизация и гидролиз.

Вода – универсальный растворитель. Она выступает в роли слабого электролита, диссоциирующего на ионы H^+ и OH^- . При увеличении температуры растворение протекает быстрее и интенсивнее. Это активизирует процессы разложения пород.

Реакции гидролиза – ионного обмена между веществом и водой, приводят к разрушению структуры силикатов. Такое разрушение сопровождается гидратацией (присоединением молекул воды) и выносом химических элементов из кристаллической

решетки. Примером такой реакции является разрушение структуры полевых шпатов с образованием глинистых минералов и оксидов.

Кроме того, вода выполняет важную транспортную функцию. Она доставляет агенты химического выветривания и выносит продукты реакций. Транспортировка веществ осуществляется в виде истинных или коллоидных растворов.

Большое значение на химическое выветривание оказывает значение рН – кислотности/щелочности среды. Показатель может принимать величины от 1 до 14, где 1-6 – кислая реакция среды, 7 – нейтральная, 8-14 – щелочная. В кислой среде (рН=1-4) хорошо растворяется и переносится водными растворами $\text{Fe}(\text{OH})_3$. $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворим в кислой и щелочной среде, выпадая в осадок при значениях рН=6-8. SiO_2 растворяется в щелочной среде; при величине рН=3-8 он малоподвижен. Растворимость влияет на возможность переноса и осаждения многих компонентов (Панова, Власов, 2015).

Вынос химических элементов и соединений во многом зависит от ионного потенциала среды и его связи с растворимостью. Ионный потенциал – зависимость заряда катиона от его ионного радиуса. Таким образом, все ионы можно разделить на 3 группы: растворимые, катионы-гидролизаты, оксианионы. К растворимым ионам относятся Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Их ионный потенциал равен 3-ем. Они не подвержены гидратации. Соединяясь с диполями воды, образуют сольватные соли – продукты присоединения воды к растворенным веществам. Катионы-гидролизаты имеют ионный потенциал больше 3-х. К ним относятся Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} . Примером оксианионов являются $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$. Их ионный потенциал равен или больше 9,5. Образуются в результате диссоциации в воде оснований.

Одним из важных параметров физико-химических условий среды является окислительно-восстановительный потенциал – Eh. Eh принимается равным 0 в реакции диссоциации водорода: $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.

Факторами химического выветривания являются: климатические условия, количество и характер растительности, особенности рельефа, продолжительность гипергенеза. Наиболее интенсивно химическое выветривание протекает в условиях влажного и жаркого климата, при обилии растительности и ее разложении до органических кислот, выровненном рельефе местности, большой длительности выветривания.

Согласно теории выветривания химическое выветривание начинается с извлечения щелочных и щелочноземельных металлов из структуры силикатов. Силикаты подвергаются гидролизу, в результате которого образуются глинистые минералы. Некоторые подвижные элементы, такие как Cl и S, могут вымываться водой.

Продолжение процесса выветривания сопровождается возникновением богатых Al глин. Основания Ca, Na, K, Mg выносятся из зоны выветривания фильтрующимися водами.

В зависимости от скорости миграции Б. Б. Полюнов выделил ряды миграции элементов в коре выветривания. Очень сильная миграция характерна для Cl, S, B, Br, I, сильная – Ca, Na, Mg, Sr, Zn, Mo, U, F, средняя – Si, K, Mn, Ba, Ni, Co, Cu, слабая и очень слабая – Al, Fe, Ti, Zr, Y, Nb, Ta, Sn, Pt. Таким образом, химические элементы будут мигрировать в том порядке, в котором они перечислены по группам.

Химическому выветриванию предшествует разрушение механических связей между составляющими частицами камня под действием воды, ветра и температурных колебаний. Вода и воздух, содержащие вредные вещества и газы, проникают по мелким трещинам внутрь породы. При растворении углекислого газа образуется угольная кислота, и происходит кислотное выщелачивание. Окисленные кислородом химические элементы переходят в закисную форму.

Характерным признаком химического выветривания гранита в обнажении или в архитектуре города является изменение его цвета. Такое изменение связано с окислением сульфидов и образованием гидроксидов Fe. Если сульфиды в граните развиваются по трещинам, то мы будем видеть бурые полосы на поверхности камня. Продукты выветривания с вертикальных стенок смываются вниз водой, образуя вертикальные подтеки (рис. 16).

В минеральном составе многих разновидностей гранита присутствуют радиоактивные минералы: циркон, торит, бастнезит, алланит, браннерит. При радиоактивном распаде U и Th вокруг зерен таких минералов образуются радиальные трещины, которые окрашиваются продуктами распада в темные цвета. Системы окрашенных трещин вокруг радиоактивных минералов называются плеохраичными двориками (рис. 17). Максимальной радиоактивностью среди гранитов обладает гранит рапакиви – 43-53 мкР/ч. Сердобольский гранит отличается низкими значениями радиоактивности – 16-19 мкР/ч. Остальные граниты занимают промежуточное положение (Панова, Власов, 2015).

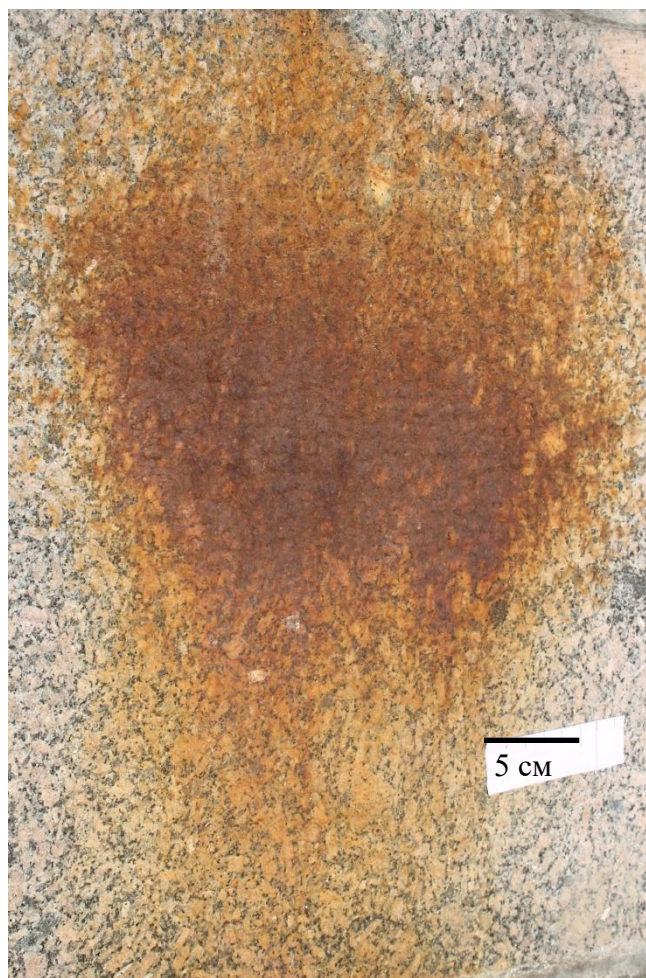


Рис. 16. Химическое выветривание гранита. Фото с набережной Обводного канала.

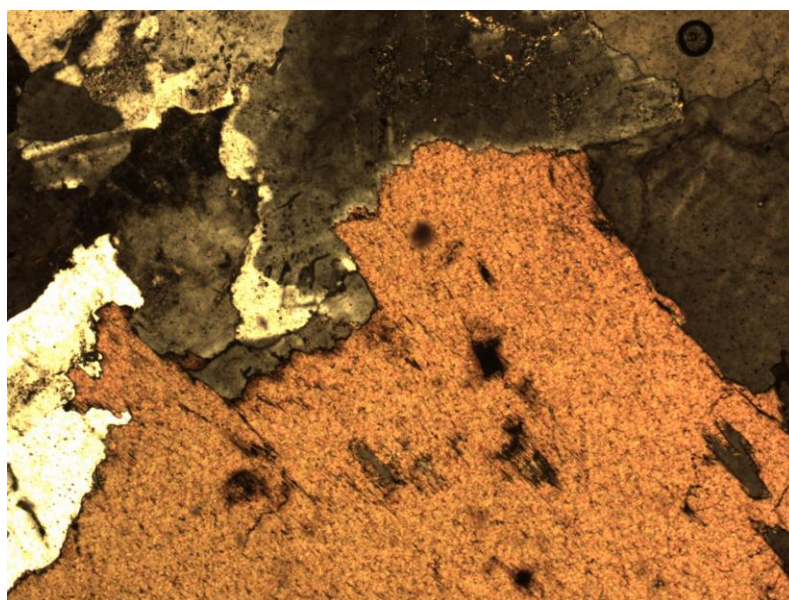


Рис. 17. Плеохраичные дворики вокруг кристаллов циркона в биотите в сердобольском граните (увеличение 50).

Усилению химического выветривания гранита в городской среде способствует аэрозольный перенос частиц. В атмосфере крупных городов характерными элементами являются Hg и S. Hg часто используется в промышленном производстве, а ее летучесть

приводит к интенсивному рассеянию элемента. Повышенные содержания Hg наблюдаются в центре города: там расположены основные сооружения с позолоченными куполами, для покрытия которых раньше использовали амальгаму Au и Hg. S содержится в атмосфере любого города в виде SO₂ и SO₃ – сернистого и серного газов, которые оседают на поверхность камня.

Пыль аэрозолей оседает в трещинах и неровностях на поверхности камня. Проникая вглубь породы и взаимодействуя с содержащейся в ней водой, элементы вступают в реакции химического разрушения гранита. В пыли Санкт-Петербурга содержатся следующие элементы: Zr, Zn, Sr, V, Cr, Rb, La, Pb, Ni, Cu, As.

Для оценки интенсивности химического выветривания гранита используются различные индексы выветривания: CIA – Chemical index of alteration, CIW – Chemical index of weathering, WPI – Weathering potential index, ICV – Index of compositional variability, PI – Product index (Панова, Власов, 2015).

В основе CIA – химический индекс изменения (Law, Nesbitt et al., 1991; Price, Velbel, 2002; Bahlung, Dobrzinnski, 2009), лежит представление о том, что при химическом выветривании полевого шпата в результате гидролиза происходит изменение состава главных катионов. Индекс рассчитывается по приведенной ниже формуле и имеет значение 50-55 для гранитных пород.

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

CIW – химический индекс выветривания (Harnois, 1988), отличается от CIA отсутствием оксида K в знаменателе дроби. Индекс рассчитывается по приведенной формуле и варьирует в пределах 59-76.

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

WPI – индекс потенциального выветривания (Price, Velbel, 2002), представляет собой отношение подвижных и неподвижных компонентов. WPI рассчитывается по приведенной ниже формуле:

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

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

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

Для PI – индекс продуктивности (Price, Velbel, 2002), предполагается, что при химическом выветривании доля кварца в выветрелой корке увеличивается. Индекс рассчитывается по формуле:

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

Значения индексов должны отличаться для разных типов гранита и для его неизменных частей и выветрелых корок. Показатель будет зависеть от степени выветривания камня. Ниже приведена таблица (табл. 1), в которой рассчитаны средние значения и стандартное отклонение индексов выветривания неизменной породы и ее выветрелой корки для гранита рапакиви и сердобольского гранита.

Таблица 1. Индексы химического выветривания гранита рапакиви и сердобольского гранита.

Индекс	Гранит рапакиви				Сердобольский гранит			
	Неизменный		Корка		Неизменный		Корка	
	Среднее	σ	Среднее	σ	Среднее	σ	Среднее	σ
CIA	57,55	0,75	58,17	0,74	62,60	1,51	62,84	2,18
CIW	74,87	2,22	73,77	2,40	81,72	2,14	83,72	0,46
WPI	10,18	0,59	10,28	0,71	11,07	0,76	11,13	1,17
ICV	1,13	0,16	1,05	0,10	0,89	0,12	0,85	0,13
PI	79,52	2,19	79,68	1,18	73,77	1,85	74,09	2,20

Значения некоторых индексов изменяются в процессе выветривания аналогично для гранита рапакиви и сердобольского гранита. Значения химического индекса изменения, индекса потенциального выветривания и индекса продуктивности увеличиваются при выветривании, то есть в выветрелой корке их величины больше, чем в неизменной породе. Величина индекса изменения состава уменьшается в ходе гипергенеза. Химический индекс выветривания проявляет себя по-разному: в граните рапакиви его величина уменьшается, а в сердобольском граните – увеличивается, в ходе выветривания. В целом, значения химического индекса изменения, химического индекса выветривания и индекса потенциального выветривания больше для сердобольского гранита, а значения индекса изменения состава и индекса продуктивности – для гранита рапакиви.

Абиогенное выветривание приводит к появлению трещин, неровностей и углублений на поверхности гранита, которые начинают заселяться микроорганизмами, лишайниками и мхами, то есть начинается биогенное разрушение камня. Биогенное выветривание связано с воздействием живых организмов на горные породы.

Биологическая колонизация, или биообрастание – развитие живых организмов на твердом субстрате, приводит к постепенному разрушению поверхности камня (Биологическое выветривание, 2015).

Живые организмы продуцируют органические кислоты, которые активно воздействуют на минеральное вещество. Более того, биологические виды способствуют извлечению минеральных веществ из минералов, в результате чего минералы разрушаются. Все это приводит к формированию примитивной почвы, на которой затем могут поселиться высшие растения. Вместе с влагой растения поглощают P, S, Cl, K, Ca, Mg, Na, Sr, B и другие химические элементы в меньшей степени.

При разложении органического вещества выделяется CO₂ и гуминовые кислоты, которые попадают в воду и увеличивают ее разрушающую способность. Вода, насыщенная органическими веществами, задерживается растениями в почве, и длительность химического выветривания увеличивается. В свою очередь бактерии образуют HNO₃, CO₂, NH₃, которые приводят к активному растворению минералов горных пород.

Биодеструкция – разрушение горных пород и других материалов под воздействием живых организмов и продуктов их жизнедеятельности. Биодеструктором называется любой повреждающий породу организм или агент биоповреждения. В результате деструкции происходит потеря важных свойств материала или его полное разрушение. Вызывать биологическое разрушение могут различные виды организмов - биодеструкторов: бактерии, микроскопические водоросли и грибы, мхи, лишайники, высшие растения, беспозвоночные и позвоночные животные (Панова, Власов, 2015).

Среди микроорганизмов на поверхности гранита могут развиваться силикатные бактерии, актиномицеты, фотоавтотрофные организмы, микроскопические грибы. Силикатные бактерии развиваются на силикатных породах, приводя к их разрушению. Бактерии избирательно прикрепляются к минералам и поглощают необходимые элементы из минерала. Наиболее благоприятными для заселения силикатными бактериями минералами являются: кварц, полевой шпат, глинистые минералы.

Актиномицеты – это гетеротрофные бактерии, которые на определенных стадиях развития формируют ветвящийся мицелий. Этот мицелий помогает организмам закрепляться на поверхности гранита и ускорять процесс механического и химического выветривания камня. Большая часть актиномицетов являются аэробами, анаэробы встречаются редко. Основная среда обитания актиномицетов – почва, однако, они повсеместно встречаются и на поверхности камня в городской среде (Биологическое выветривание, 2015).

К фотоавтотрофным организмам относятся зеленые водоросли и цианобактерии. Считается, что они первыми заселяют поверхность камня, так как не нуждаются в наличии органического вещества. В процессе жизнедеятельности водоросли выделяют аминокислоты, сахара, ростовые вещества и антибиотики в окружающую среду. Эти вещества служат источником питания для хемоорганотрофных (окисляющих органические соединения) бактерий и грибов.

Микроскопические грибы, или микромицеты – гетеротрофные микроорганизмы, использующие в качестве источника энергии органические вещества. Микромицеты питаются продуктами метаболизма или остатками водорослей, лишайников и бактерий. В ходе жизнедеятельности грибы выделяют агрессивные метаболиты, в основном, органические кислоты и ферменты, которые оказывают разрушающее действие на субстрат. При наличии трещин микромицеты проникают и механически разрушают породу, на которой они поселились. Помимо разрушения камня, грибы могут образовывать черные пятна на поверхности гранита. Их грифы проникают по трещинам на несколько миллиметров вглубь породы, где находятся в комплексе с биоминеральными образованиями CaC_2O_4 - оксалата кальция, и CaCO_3 – кальцита. Оказываемое внутреннее давление приводит к отслоению гранита.

Перечисленные выше группы микроорганизмов формируют микробные сообщества, покрывающие поверхность гранита в естественных условиях и в городской среде. Такие сообщества микроорганизмов, прикрепленных к субстрату, называются биопленками. Биопленки могут включать один или несколько видов микробов. Нарастание биопленок на поверхности камня ускоряет процесс выветривания, что приводит к осыпанию гранита, формированию неровностей и углублений, поверхностных отложений (выветрелых корок).

Условия окружающей среды во многом определяют процесс развития микробных сообществ на субстрате. Их состав зависит от веществ, оседающих из атмосферы, поступающих с дождевыми и грунтовыми водами, попадающих из почвы, растительности и животных организмов. Чем больше загрязняющих веществ аккумулируется на поверхности камня, тем больше вероятность развития на ней биопленки. Поступающие вещества содержат целлюлозу, пектин, крахмал, протеины, органические компоненты спиртов, жиров и альдегидов, которые служат пищей для гетеротрофных организмов. Однако кроме органических веществ на камень также оседают токсичные компоненты, которые, наоборот, препятствуют развитию биопленок на поверхности гранита (Панова, Власов, 2015).

Основой биопленок является органический матрикс, состоящий из полимерных веществ: полисахаридов, липополисахаридов, протеинов, гликопротеинов, липидов, гликолипидов, жирных кислот и ферментов. Матрикс объединяет отдельные клетки микроорганизмов и способствует прикреплению биопленки к субстрату. Продукты жизнедеятельности микроорганизмов склеиваются с минеральными частицами, формируя биоминеральный поверхностный слой.

Образование биопленок начинается с накопления органических пигментов, вызывающих изменение цвета поверхности камня. Зеленый цвет первичных биопленок связан с присутствием фотосинтетических пигментов водорослей и цианобактерий (рис. 18). Темный цвет придают меланины, меланоиды, продукты дегидратации хлорофилла, минералы Fe и Mn (рис. 19). Желто-оранжево-коричневый цвет вызван присутствием каротиноидов и продуктов распада хлорофилла. Ярко-оранжевые, розовые и красные цвета связаны с наличием пигментов хемоорганотрофных бактерий, продуктов деградации цианобактерий и водорослей, обогащенных Fe (Панова, Власов, 2015).



Рис. 18. Зеленая биопленка на поверхности гранита. Фото с набережной Обводного канала.

Поселившиеся на поверхность камня микроорганизмы выделяют органические кислоты. Эти кислоты вступают в химические реакции с силикатными минералами, выщелачивают металлы, формируют комплексы оксалатов, в результате чего изменяется минеральный состав гранита.

Помимо микроорганизмов разрушающее действие на гранит оказывают лишайники. Лишайники представляют собой симбиоз гриба и водоросли. Они хорошо приспособлены для жизни на каменных субстратах. Лишайники избирательны: определенные виды лишайников селятся на конкретных типах пород. Различают эпилиты и эндолиты. Эпилиты живут на поверхности субстрата, эндолиты – внедряются в каменный субстрат (Панова, Власов, 2015).



Рис. 19. Черная биопленка на поверхности гранита. Фото с набережной Обводного канала.

Основное воздействие лишайников на гранит – физическое. При первоначальном заселении гифы лишайников проникают в любые трещины, неровности, углубления, сколы на поверхности. Вместе с грибными гифами туда проникает вода, которая при замерзании расширяется, и порода разрушается. Кроме того, поселившиеся на граните лишайники могут вызвать дезинтеграцию, разрушение и последующий захват минеральных зерен.

Химическое выветривание проявляется в выделении лишайниками органических кислот, которые растворяют минералы и образуют комплексы с катионами металлов. Наиболее распространенной является щавелевая кислота: некоторые виды лишайников

могут выделить ее в количестве 50 % от их собственного веса. В результате жизнедеятельности лишайников высвобождаются Al, Mg, Mn, Zn, Si, Ca, K, Fe. Лишайники способствуют осаждению оксидов Fe, образованию вторичных глинистых минералов и оксалатов металлов.

Согласно петрографическим и электронно-микроскопическим исследованиям лишайников основной путь проникновения гифов внутрь гранита - межзерновое пространство и направление вдоль плоскостей спайности. Наименее устойчивым к выветриванию минералом гранита является слюда, которая обладает совершенной спайностью в одном направлении. Поэтому слюда, а именно биотит, быстро разрушается, и гифы лишайников проникают дальше вглубь породы за счет химического выветривания камня. Таким образом, лишайники подготавливают поверхность гранита для последующего поселения высших растений.

При сильном разрушении камня в местах накопления органического вещества и влаги создаются благоприятные условия для развития мхов и травянистых растений. Наличие каверн, трещин, заселенность гранита микроорганизмами и лишайниками увеличивают вероятность появления споровых и семенных растений. Высшие растения способствуют механическому разрушению породы и создают условия для развития агрессивного микробного сообщества (Панова, Власов, 2015).

Все типы выветривания связаны друг с другом. При физическом выветривании происходит механическое разрушение камня: появление трещин, неровностей, углублений и сколов на поверхности гранита. Дезинтеграция породы и слагающих ее минералов создает благоприятные условия для химического и биологического разрушения камня. Антропогенное воздействие усиливает и ускоряет остальные виды выветривания гранита.

Глава 3. Структурно-текстурные и минералогические признаки выветривания гранита

Характер выветривания гранита определяется его минеральным составом и текстурно-структурными особенностями. В зависимости от их сочетания разные виды гранита выветриваются по-разному. Если гранит содержит много темноцветных и других неустойчивых к выветриванию минералов, то он будет разрушаться быстрее, чем те его разновидности, в составе которых доминирует кварц, калиевый полевой шпат, кислые плагиоклазы. Что касается петрографических особенностей, гранит с крупно- и неравномернозернистой структурой выветривается быстрее его мелко- и равномернозернистых разновидностей. Также на разрушение камня влияют условия окружающей среды: загрязненность атмосферы, влажность, ориентация в пространстве.

3.1. Макроскопическая характеристика

Визуальная оценка гранита помогает отличить один его вид от другого. Макроскопическое изучение породы позволяет определить состав породообразующих минералов, текстуру, структуру камня, внешние признаки выветривания гранита. Тем не менее, это не дает представления об особенностях химического состава породы, аксессуарных минералах, его пористости, трещиноватости и интенсивности выветривания.

Выделяется несколько разновидностей гранита рапакиви (Geotechnical report, 2018), которые отличаются по цвету, текстуре, количеству и размеру овоидов, наличию или отсутствию каймы плагиоклаза вокруг них. Общими чертами является: среднезернистая основная масса, состоящая из светлых полевых шпатов, серого кварца, темной слюды и роговой обманки, в которой калиевый полевой шпат частично представлен в виде овоидов розового цвета, иногда окруженных светлой каймой натриевого плагиоклаза – олигоклаза (Власов, 2012).

На рис. 20 представлен пример образца гранита рапакиви - питерлита, анализируемого в ходе работы. Отличительной чертой питерлита является его красный или бледно-красный цвет и отсутствие каймы плагиоклаза вокруг округлых кристаллов калиевого полевого шпата (в отличие от выборгита). Исследуемые фрагменты пород отобраны на набережных Санкт-Петербурга: набережной реки Фонтанки, Университетской набережной, набережной реки Мойки, набережной канала Грибоедова. Гранит рапакиви, используемый при строительстве города, добывался из Выборгского массива. Использовались в основном розовые и красные разновидности камня, что создает узнаваемый образ гранита рапакиви.



Рис. 20. Образец гранита рапакиви.

С помощью стереомикроскопа LEICA M205 C были получены изображения неизменной части гранита рапакиви (рис. 21) и его выветрелой корки (рис. 22). Анализируемые срезы неизменного гранита отпилены параллельно выветрелой поверхности на расстоянии 3-5 мм вглубь породы.

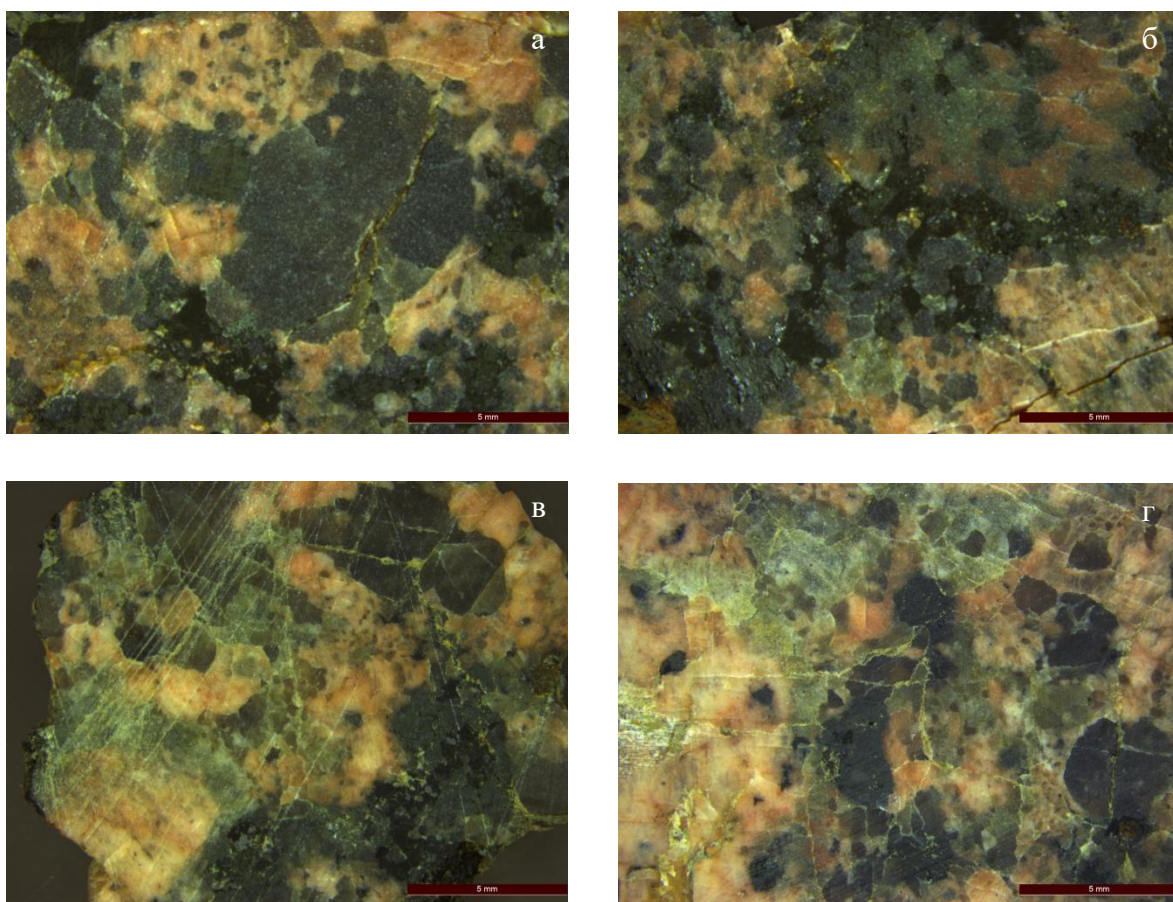


Рис. 21. Срез гранита рапакиви на расстоянии 5 мм ниже выветрелой поверхности. Фото: оптический микроскоп LEICA M205 C.

Гранит бледно-красного, слегка буроватого цвета, структура порфировидная. В нижней части рис. 21в слева виден крупный розовый овоид ортоклаза. На рис. 21в и 21г кварц темно-серого цвета имеет характерную округлую форму. Агрегаты биотита

представлены в форме чешуек (рис. 21б). Хорошо прослеживаются направления спайности полевых шпатов, которые отсутствуют в кварце. Даже на глубине 3-5 мм от поверхности наблюдаются признаки выветривания породы: множество трещин, заполненных оксидами и гидроксидами Fe – продуктами окисления сульфидов Fe. В целом, порода неравномернозернистая: форма и размеры кристаллов варьируют для каждого минерала.

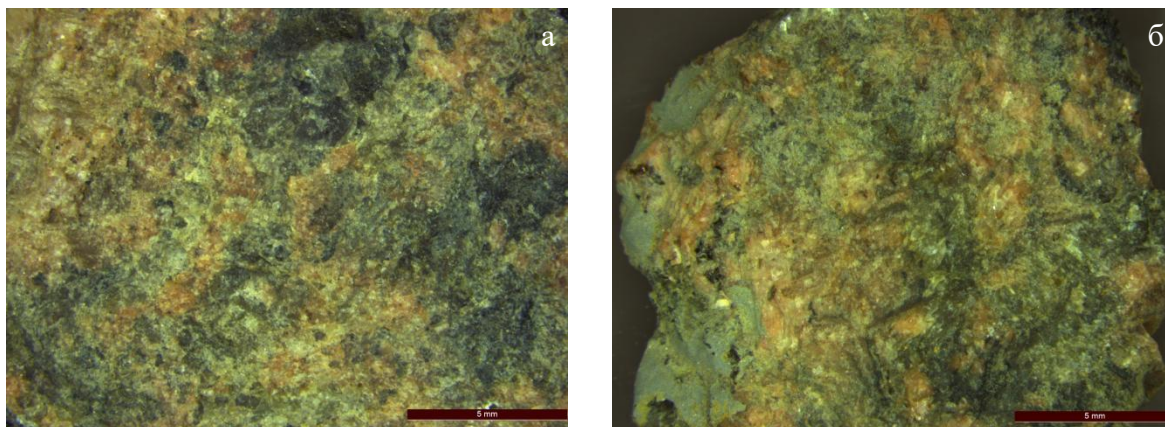


Рис. 22. Выветрелая корка гранита рапакиви. Фото: оптический микроскоп LEICA M205 C.

При выветривании гранита рапакиви изменяется цвет породы: накапливающиеся в неровностях и углублениях на поверхности продукты выветривания придают камню желто-бурый оттенок. На рис. 22б наблюдается фрагмент цементации породы. Кроме того, минералы разрушаются в зависимости от их устойчивости к выветриванию. В результате этого поверхность камня неровная: овоиды калиевого полевого шпата разрушаются первыми, а кварц, наоборот, остается практически неизменным.

Аналогичные исследования проведены и для сердобольского гранита. Образцы породы отобраны на набережных Санкт-Петербурга: набережной канала Грибоедова, Смольной набережной, набережной реки Карповки и набережной Обводного канала. Сердобольский гранит характеризуется мелко- или среднезернистой, равномернозернистой структурой, однородной текстурой (рис. 23). Цвет породы – серый, легкий розовый оттенок могут придавать немногочисленные кристаллы калиевого полевого шпата. Трещин значительно меньше, чем в граните рапакиви. Признаки выветривания на глубине 3-5 мм от поверхности проявлены слабо. Фото неизменной породы, сделанные с помощью стереомикроскопа LEICA M205 C, представлены на рисунке 24, фото выветрелой корки – рис. 25.

При выветривании цвет сердобольского гранита изменяется на зеленоватый. Поселившиеся на поверхности камня микроорганизмы формируют биопленки зеленого

или черного цвета (рис. 25в). Зеленый цвет связан с развитием аэрофильных водорослей, черный – микроскопических грибов и бактерий (Панова, Власов, 2015). На рис. 25б видна цементация гранита с примесью песчаного материала.



Рис. 23. Образец сердобольского гранита.

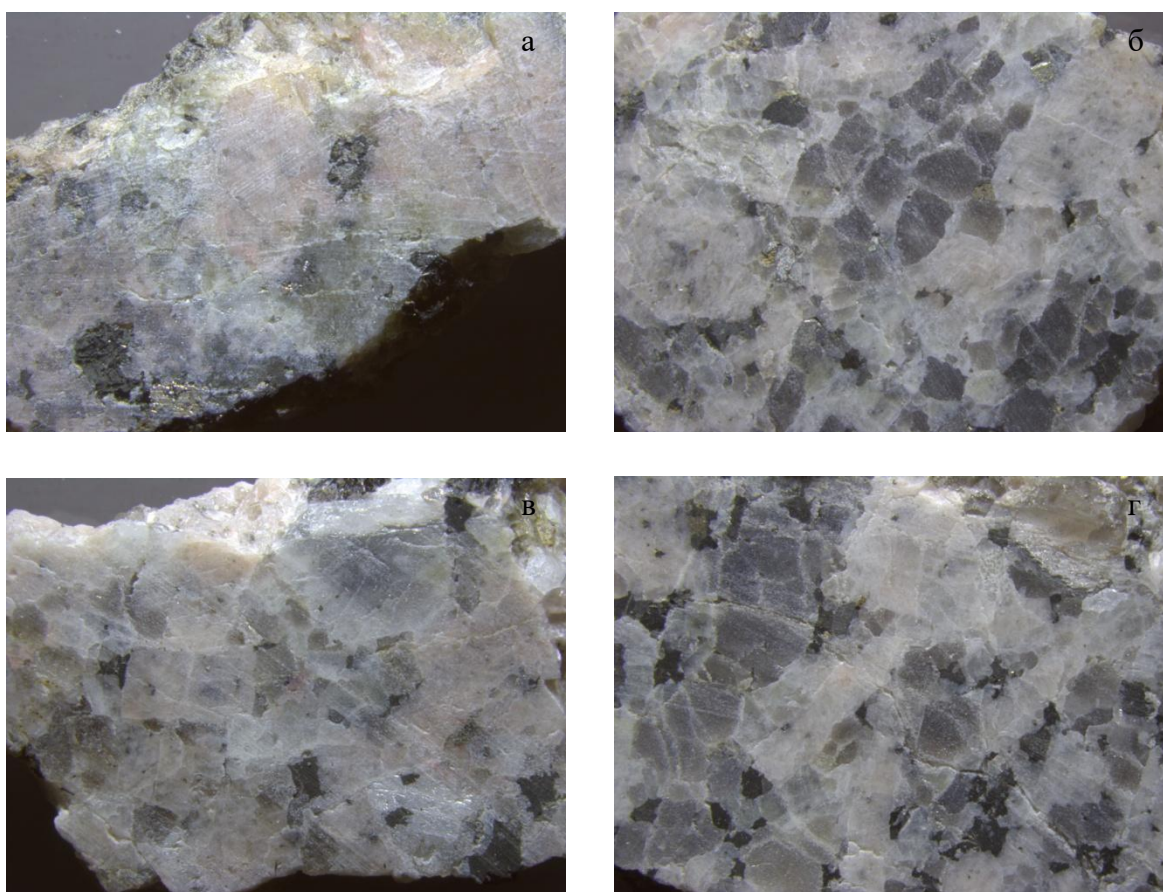


Рис. 24. Срез сердобольского гранита на расстоянии 5 мм ниже выветрелой поверхности. Фото: оптический микроскоп LEICA M205 C.

Различия в цвете гранитов на рис. 21-22, 24-25 могут быть частично связаны с разными условиями освещенности породы при съемке. Тем не менее, видно, что гранит рапакиви отличается от сердобольского гранита по соотношению породообразующих минералов, структуре, текстуре камня, степени выветривания породы.

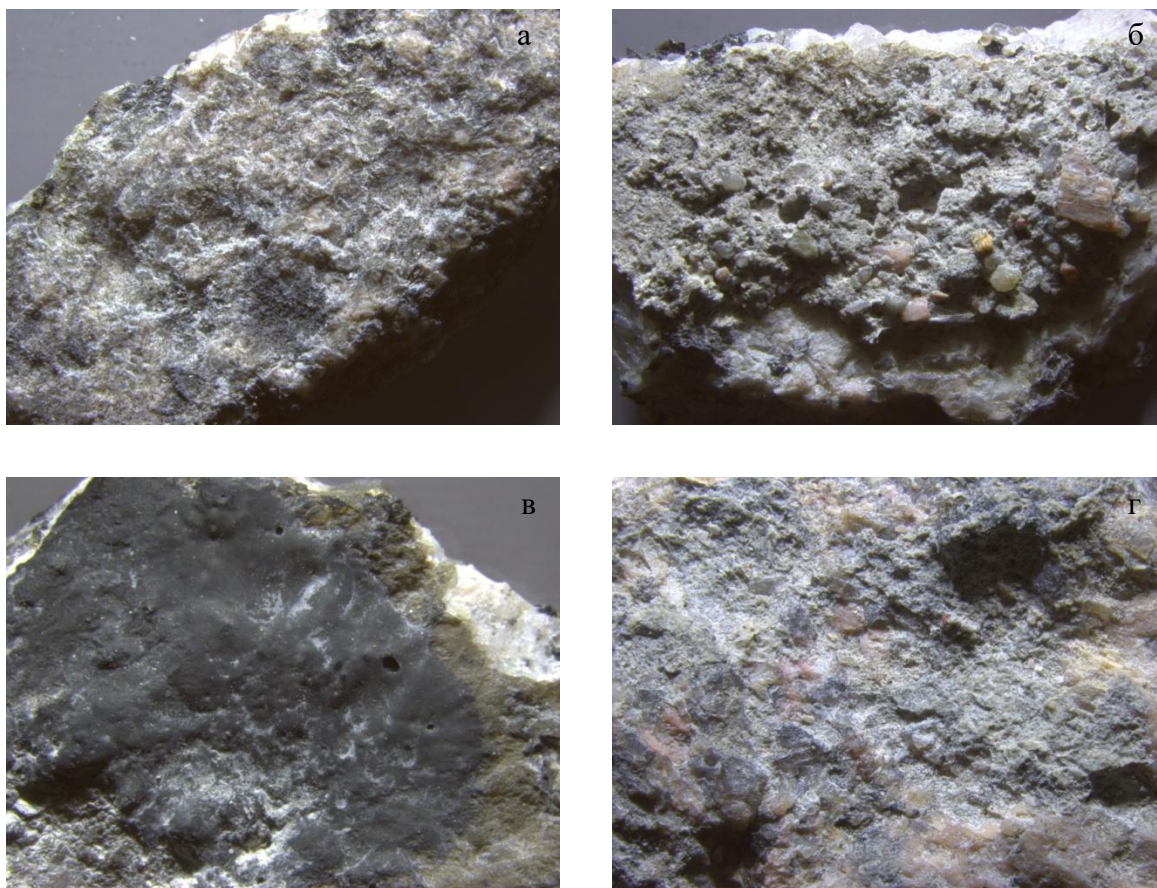


Рис. 25. Выветрелая корка сердобольского гранита. Фото: оптический микроскоп LEICA M205 C.

3.2. Рентгеновская микротомография

Рентгеновская компьютерная томография – это метод, позволяющий анализировать внутреннюю структуру объекта без нарушения его целостности. Метод обладает высокой точностью, предоставляет возможность измерения внутренних и внешних габаритов образца без его разрушения, позволяет получать сведения о плотности. В геологических исследованиях рентгеновская томография используется для изучения пустотно-порового пространства пород. По сравнению с другими методами, при томографии происходит трехмерная визуализация структуры, что позволяет получить данные об объеме и геометрии пор в породе (Кадыров, 2020).

В рамках данного исследования с помощью метода рентгеновской компьютерной микротомографии были проанализированы образцы гранита рапакиви и сердобольского гранита. Исследования выполнены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования». В качестве результатов были получены сечения 2-х видов гранита в различных направлениях и трехмерные модели образцов.

На рис. 26 приведено сечение гранита рапакиви перпендикулярно выветрелой поверхности камня. Для лучшего восприятия шкала плотности представлена в разных цветах от холодного с наименьшими значениями до теплого, соответствующего максимальной величине плотности. Таким образом, различные минералы получают окрашенными в разные цвета. Зерна красного цвета соответствуют наиболее плотным сульфидам (пирит) и циркону, минералы желто-зеленого цвета – биотит, роговая обманка и пироксены (диопсид), а большая часть породы окрашена в синий цвет и сложена кварцем, калиевым полевым шпатом и кислым плагиоклазом (так как их плотности близки). Изображение в тех же цветах приведено на рис. 27. Следует отметить, что гранит рапакиви в большей степени подвергается физическому выветриванию. Оно заключается в образовании неровностей на поверхности породы, вследствие потери минеральных зерен, а также в трещиноватости (рис. 27).

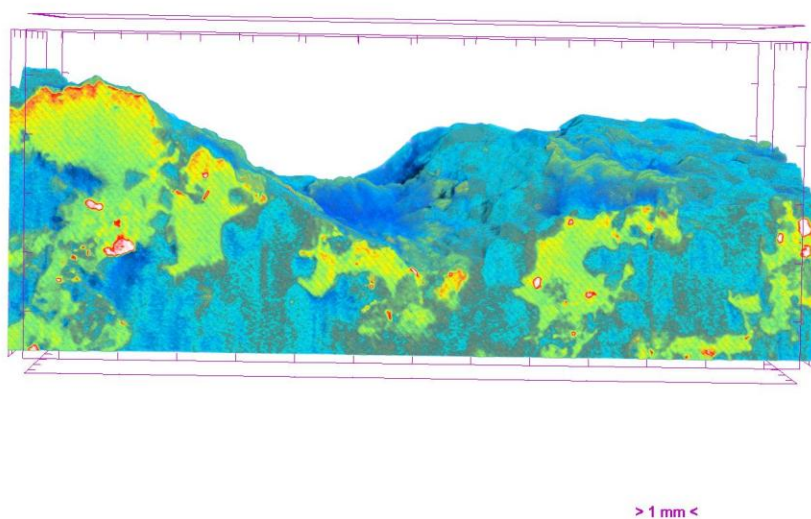


Рис. 26. Сечение гранита рапакиви перпендикулярно выветрелой поверхности, полученное методом рентгеновской томографии.

На рис. 28 приведена цветовая шкала, отличающаяся от той, что использовалась на предыдущих изображениях (рис. 26, 27). Тем не менее, легко сопоставить и понять, что в черный цвет окрашены акцессорные минералы (пирит и циркон), розово-оранжевый – преимущественно, биотит и роговая обманка, синий и зеленый цвета соответствуют кварцу, ортоклазу и кислым плагиоклазам.

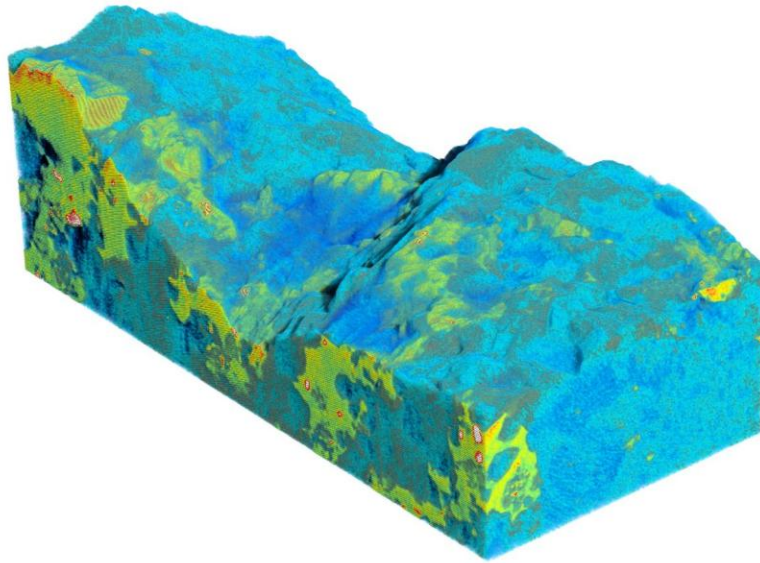


Рис. 27. Изображение выветрелой поверхности гранита рапакиви, полученное методом рентгеновской томографии.

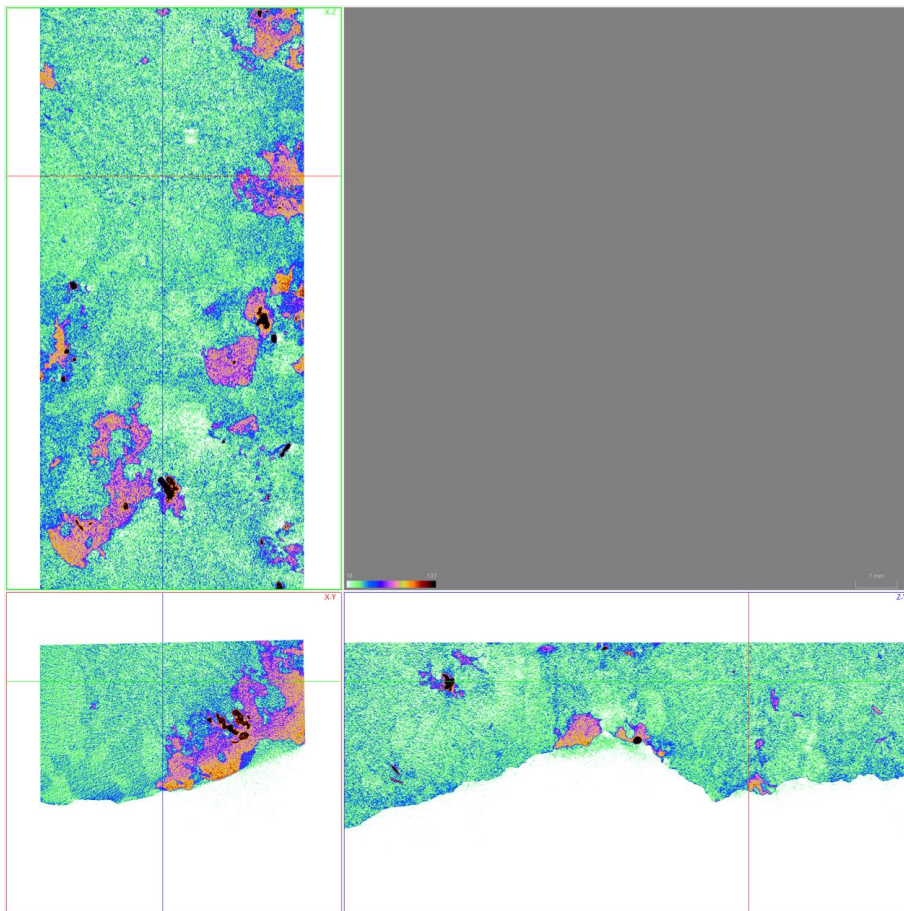


Рис. 28. Сечения гранита рапакиви, полученные методом рентгеновской томографии. Линии одинакового цвета соответствуют одной плоскости.

Похожие изображения получены и для сердобольского гранита. На рис. 29 показано сечение перпендикулярно выветрелой поверхности камня. Наименее плотными являются кварц, калиевый полевой шпат и кислые плагиоклазы - они показаны в фиолетовых и голубых тонах, желто-зеленый минерал, предположительно – биотит, количество которого в сердобольском граните больше, чем в граните рапакиви, а красные оттенки соответствуют акцессорным минералам (циркону и пириту). Хорошо видно, что верхняя часть камня покрыта биопленкой (рис. 29). Биоматы, заселяющие поверхность гранита, захватывают частички породы, в нашем случае кварца и полевых шпатов, что позволяет увидеть структуру биопленки. Развитие микроорганизмов на поверхности сердобольского гранита может быть связано с длительностью процессов выветривания и благоприятными условиями для жизни. Вероятно, что в случае с гранитом рапакиви такие условия не были созданы, поэтому и биопленка на его поверхности не образовалась.

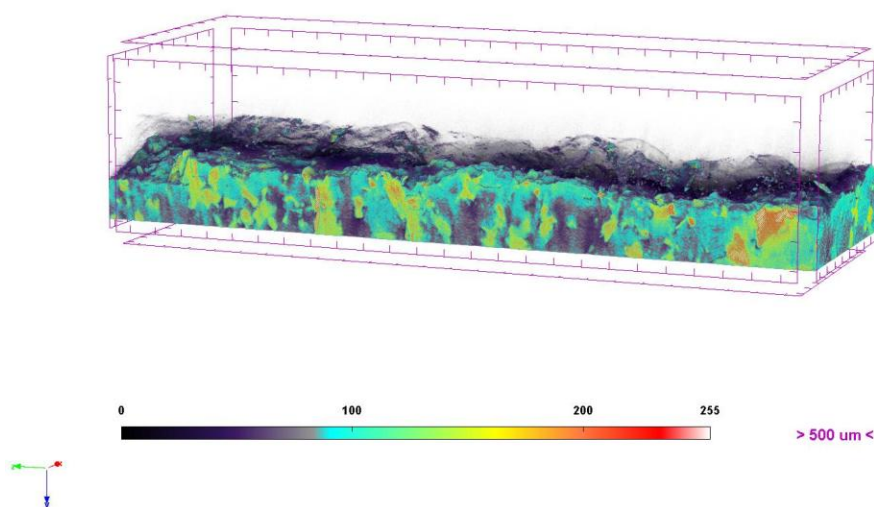


Рис. 29. Сечение сердобольского гранита перпендикулярно выветрелой поверхности, полученное методом рентгеновской томографии.

Идентификация минералов на рис. 30 та же, что на рис. 29. Поверхность сердобольского гранита неровная. Микроорганизмы, заселяющие поверхность камня, способны захватывать довольно крупные кусочки породы (рис. 30).

На рис. 31 приведена цветовая шкала, согласно которой светло-зеленым и синим цветом показаны кварц, калиевый полевой шпат и кислые плагиоклазы, оранжево-розовым цветом – биотит, а красно-черным – сульфиды и циркон. При сравнении рис. 28 и 31 можно сделать вывод, что в сердобольском граните больше темноцветных минералов, а структура камня более равномернозернистая по сравнению с гранитом рапакиви.

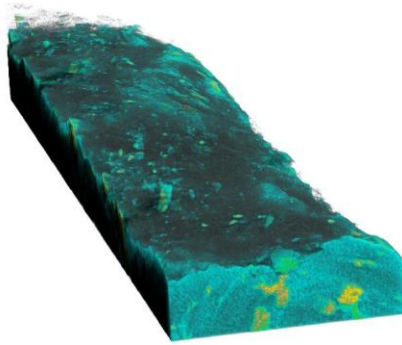


Рис. 30. Изображение выветрелой поверхности сердобольского гранита, полученное методом рентгеновской томографии.

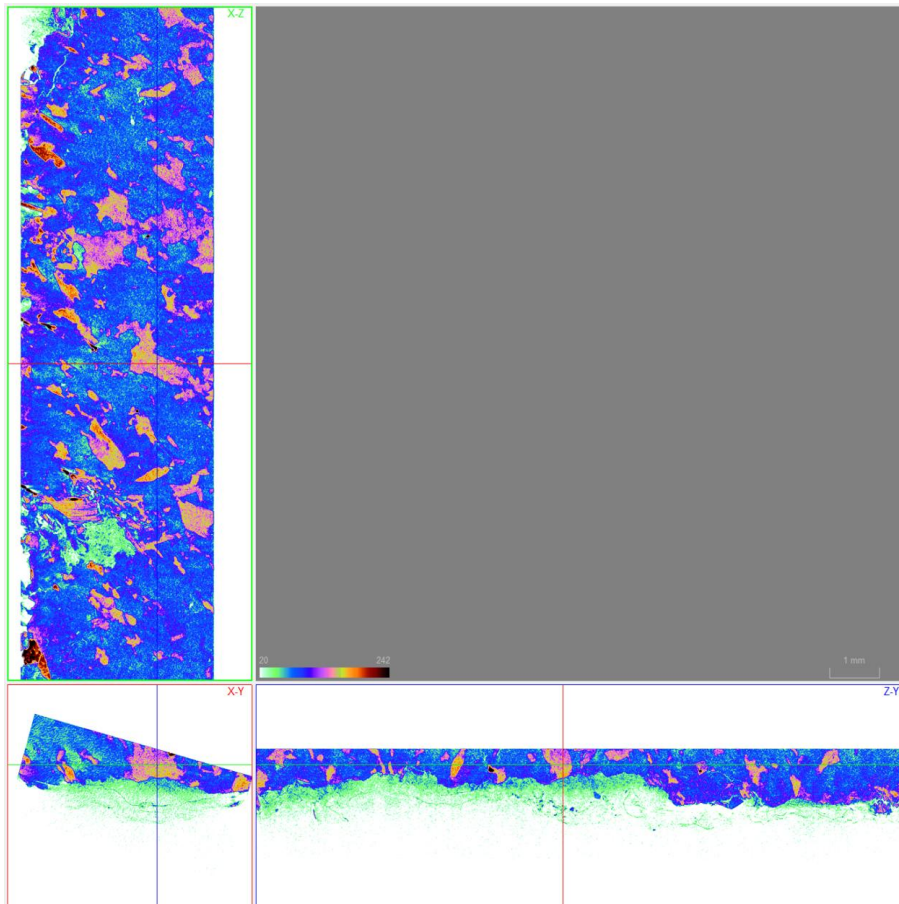


Рис. 31. Сечения сердобольского гранита, полученные методом рентгеновской томографии. Линии одинакового цвета соответствуют одной плоскости.

3.3. Петрографические исследования

Петрографические исследования шлифов – тонких срезов породы, проводились для изучения структурно-текстурных особенностей 2-х видов гранита и уточнения их минерального состава. В процессе работы было проанализировано около 25 шлифов гранита, по результатам чего было составлено подробное описание изучаемых пород. Исследования выполнены с помощью электронного микроскопа в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Фото шлифов гранита рапакиви в скрещенных николях приведены на рис. 32 (за исключением рис. 32з - параллельные николи). На рис. 32ж неровность поверхности связана с тем, что шлиф сделан без покровного стекла. Гранит рапакиви характеризуется порфиридной структурой, в которой вкрапленники представлены овоидами калиевого полевого шпата в средне- или крупнозернистой основной массе. Породообразующими минералами являются калиевый полевой шпат, олигоклаз, кварц. Из темноцветных минералов гранит рапакиви содержит биотит, который частично замещается хлоритом, роговую обманку и пироксен – диопсид. Акцессорные минералы: апатит, титанит, циркон, пирит. Процентное содержание минералов в анализируемых образцах гранита рапакиви составляет около 50 % калиевого полевого шпата, 15-20 % кварца, 10 % кислого плагиоклаза, 10-15 % биотита (в том числе хлоритизированного), 5-10 % роговой обманки и 1-2 % акцессорных минералов. Такое соотношение сопоставляется с литературными данными, которые приведены в таблице 2.

Зерна кварца неправильных очертаний расположены в случайном порядке. На рис. 32в по границам между кварцем и плагиоклазом видно, что кварц образуется последним. Кристаллы плагиоклаза субидиоморфны. Часто формируются полисинтетические двойники (рис. 32 а, в, д, е). Плагиоклаз кислый – в среднем № 17, то есть олигоклаз. По ослабленным зонам минерала развивается мелкочешуйчатый агрегат мусковита – серицит (рис. 32е). Калиевый полевой шпат придает розовый цвет граниту рапакиви. Его кристаллы подвержены пелитизации: в некоторых местах на них образуется бурый налет глинистых минералов (рис. 32б, д). В кристаллах калиевого полевого шпата встречаются вроски кислого плагиоклаза – пертиты (рис. 32д). Биотит имеет характерный коричнево-зеленый цвет и ситовидное погасание. На рис. 32г представлено деформированное, изогнутое зерно биотита. Биотит часто замещается хлоритом по наиболее ослабленным зонам: направлению спайности и краевым частям зерен, которые, становятся «рваными» (рис. 32з). На рис. 32ж на фоне биотита выделяется небольшой кристалл циркона, который

часто встречается в граните рапакиви как акцессорный минерал. Вокруг циркона формируется плеохроичный дворик (рис. 32ж). В граните рапакиви содержится небольшое количество зеленого пироксена - диоксида (рис. 32д) и роговой обманки. В ходе петрографических исследований было найдено несколько зерен апатита (рис. 32е). К акцессорным минералам относится насыщенно коричневый титанит (рис. 32е) и рудный пирит (рис. 32д).

Фото шлифов сердобольского гранита в скрещенных николях приведены на рис. 33. Как уже говорилось, гранит имеет мелкозернистую равномернозернистую структуру. Породообразующими минералами являются, как и в граните рапакиви, кварц, плагиоклаз и калиевый полевой шпат. Среди темноцветных минералов доминирует биотит, остальные встречаются редко и в небольшом количестве. Процентное содержание минералов следующее: около 25-30 % кварца, 25 % плагиоклаза, около 25 % калиевого полевого шпата (микроклина), до 20 % биотита, 1-2 % акцессорных минералов. Аналогичные сведения о количественном содержании минералов в сердобольском граните по литературным данным приведены в таблице 2.

Ксеноморфные зерна кварца располагаются в хаотичном порядке (33б, в, г). Некоторые из них последовательно соприкасаются друг с другом, образуя маломощные кварцевые прожилки (рис. 33а). Кристаллы плагиоклаза субидиоморфны: некоторые из них имеют таблитчатую форму. Представлены как чистым альбитом, так и более основным – олигоклазом (№ 20) с полисинтетическими двойниками (рис. 33а, г, з). Со временем плагиоклаз подвергается серцитизации (рис. 33г), часто перпендикулярно спайности. Калиевый полевой шпат формирует субидиоморфные зерна. По наличию «микроклиновой решетки» можно предположить, что калиевый полевой шпат частично представлен микроклином (рис. 33д). Для него характерны пертиты – вроски альбита. Минерал подвержен вторичным изменениям, в частности, пелитизации, которая проявляется в развитии бурого налета глинистых минералов. Чешуйки биотита коричнево-зеленого цвета имеют характерное ситовидное погасание (рис. 33в, ж, з). Биотит является неустойчивым к выветриванию минералом, поэтому разрушается в породе в первую очередь. Чешуйки биотита имеют неровные, изрезанные границы зерен (рис. 33в, д, е, ж, з). На границе фаз и вдоль направления спайности развивается хлорит, но не так интенсивно, как в граните рапакиви. Вокруг небольших кристаллов циркона в биотите формируются плеохроичные дворики (рис. 33в, ж, з), связанные с вхождением радиоактивных элементов (U, Th) в состав минерала. Редко встречаются кристаллы ярко-зеленого пироксена (эгирин-авгита). Среди акцессорных минералов также встречается титанит (рис. 33ж), рудные минералы (пирит, рис. 33з) и апатит.

Таблица 2. Петрографические характеристики основных видов гранита, используемых в архитектуре Санкт-Петербурга (Панова, Власов, 2015; Geotechnical report, 2018; Булах, Абакумова, 1987).

Вид гранита	Цвет	Минеральный состав, %					Особенности структуры/текстуры
		Кварц	Микроклин (ортоклаз)	Плагиоклаз	Биотит	Роговая обманка	
Рапакиви	Коричневый, темно-серый, коричнево-красный, розовый	20-25	20-70	10-15	5-10	10-15	Овоиды калиевого полевого шпата, окаймленные плагиоклазом, в мелко-, среднезернистой основной массе
Гангутский	Насыщенно-красный	25-40	12-38	25-50	2-8	Нет	Слабополосчатая текстура, мелкозернистая масса полевых шпатов и кварца с чешуйками биотита
Валаамский	Розовый, красный	25-35	24-38	35-47	2-4	Нет	Гнейсовидная, полосчатая текстура
Андреа	Светло-розовый, светло-серый	15-25	18-40	30-40	2-20	0-15	Мелкозернистый, равномерно зернистая структура
Ковантсари	Розово-серый, серый	30-35	40-50	10-15	8-10	Нет	Мелкозернистая масса из кварца и темноцветных минералов с вкраплениями микроклина
Сердобольский	Серый	10-45	5-50	15-50	2-15	0-2	Мелкозернистый, однородный, иногда гнейсовидная текстура
Нишгадтский	Серый	30-35	2-7	47-61	7-8	Нет	Среднезернистый, местами крупнозернистый с массивной текстурой

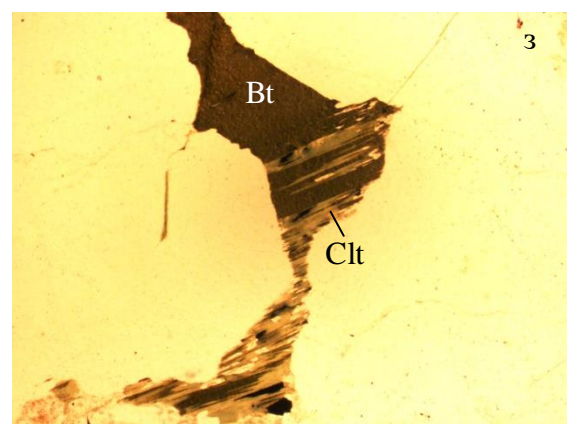
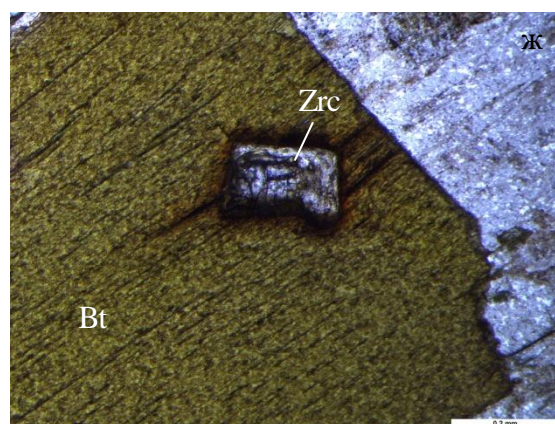
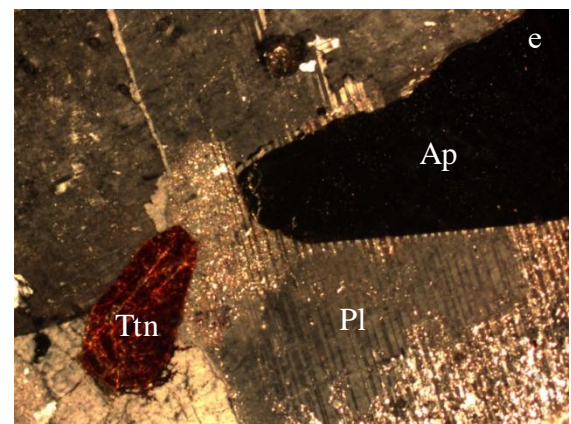
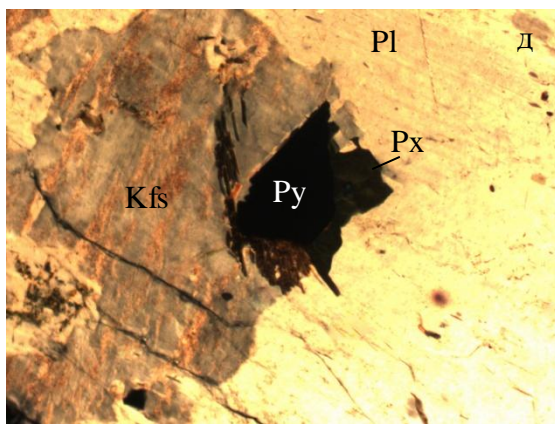
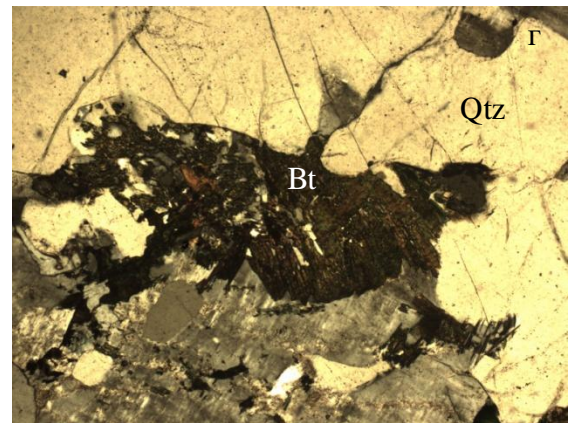
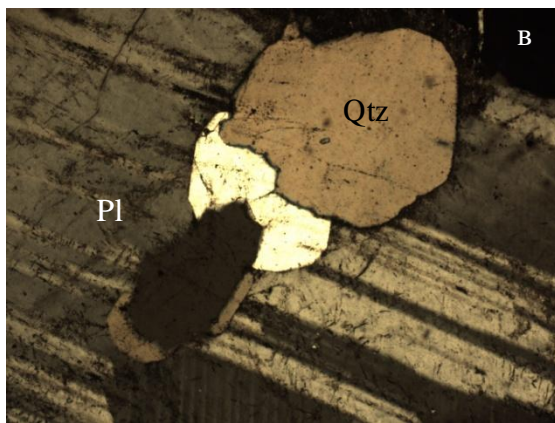
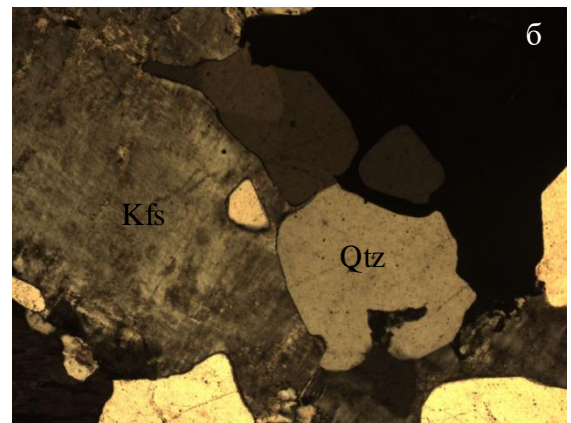
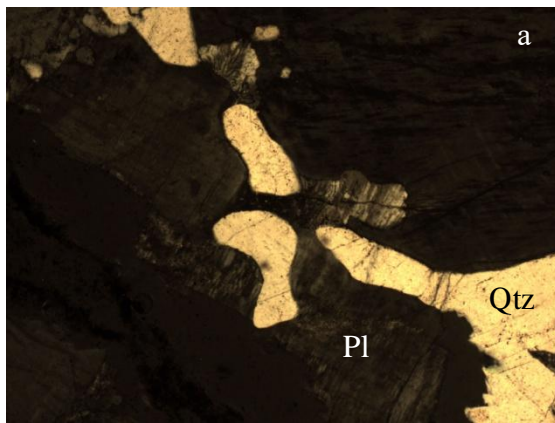


Рис. 32. Минеральный состав гранита рапакиви. Фото: электронный микроскоп, 50-и кратное увеличение.

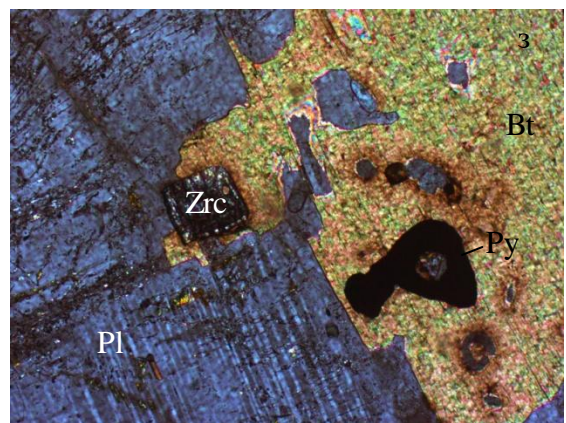
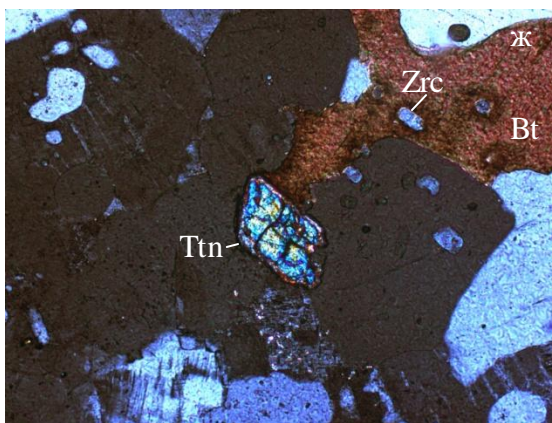
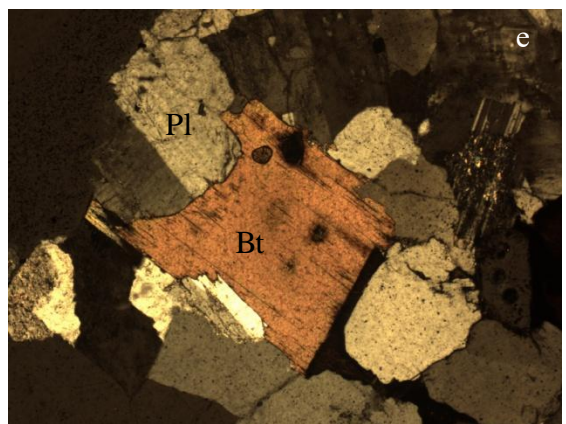
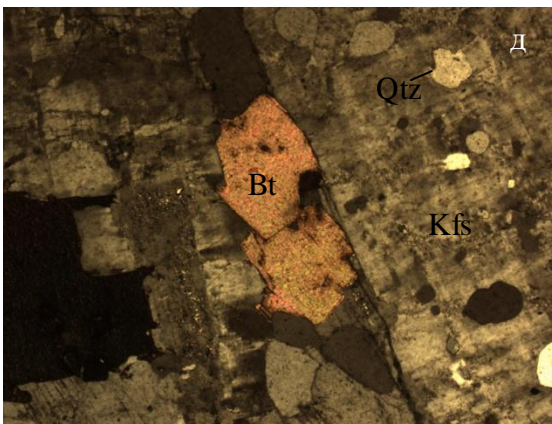
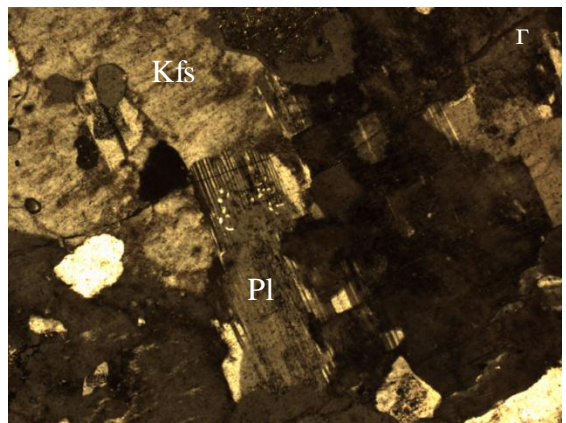
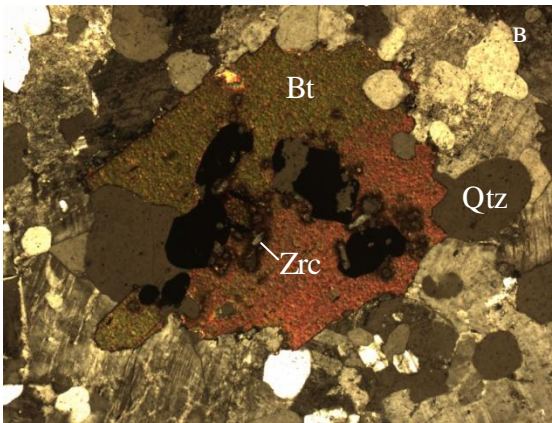
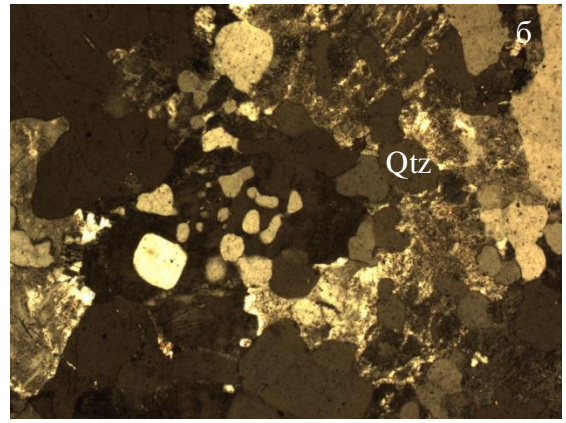
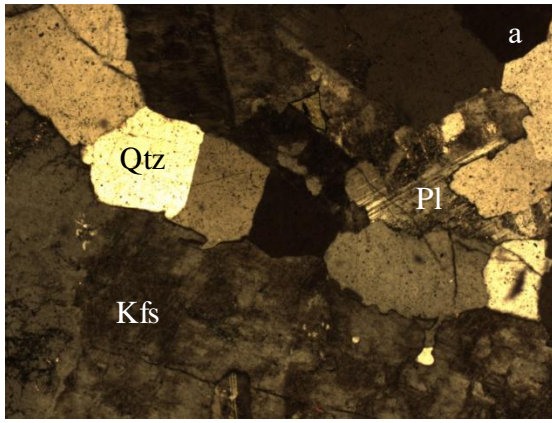


Рис. 33. Минеральный состав сердобольского гранита. Фото: электронный микроскоп, 50-и кратное увеличение.

3.4. Микрорентгеноспектральный анализ и растровая электронная микроскопия

Для изучения внутренней структуры и химического состава минералов гранита рапакиви и сердобольского гранита был использован метод сканирующей электронной микроскопии с микрозондовым анализом. Метод СЭМ заключается в сканировании поверхности гранита электронным лучом. При сканировании первичные электроны могут выбить из породы вторичные электроны или просто отразиться обратно без потери энергии в виде обратно отраженных электронов, в результате чего получается изображение. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) имеет ряд преимуществ по сравнению со световой микроскопией: высокое разрешение и глубина фокуса, легкая пробоподготовка, простая интерпретация. Для определения вещественного состава используют специальные приставки - энерго-дисперсионные и волновые спектрометры. Анализ спектра рентгеновского излучения осуществляется при торможении электронов (Калмыков, Дмитриева, 2017).

Объектом исследования являются образцы гранита рапакиви и сердобольского гранита, имеющие плоско полированную поверхность. Размер кусочков 1-3 см в одном направлении при толщине около 3-5 мм. Образцы отобраны на набережных Санкт-Петербурга, упомянутых ранее. Перед исследованием пластинок гранита их поверхность очищают и напыляют тонким слоем углерода (графита) для того, чтобы ликвидировать отрицательный заряд, мешающий прохождению луча сканирующего зонда.

Исследования проведены в ресурсных центрах СПбГУ: «Центр исследования и моделирования геологических и геоэкологических процессов и систем (Геомодель)» и ресурсный центр микроскопии и микроанализа. В первом случае, для анализа использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N с аналитической приставкой количественного энерго-дисперсионного микроанализа EDX - AzTec Energy 350 (<https://researchpark.spbu.ru/equipment-geomodel-rus>). В ресурсном центре микроскопии и микроанализа исследования выполнялись на настольном растровом электронном микроскопе-микроанализаторе TM 3000 (HITACHI, Япония, 2010). Для получения данных о химическом анализе минерала в анализируемой точке (линии, площади) прибор оснащен приставкой энерго-дисперсионного микроанализа OXFORD (<http://rocmm.spbu.ru>).

В ходе исследования образцов гранита рапакиви было получено около 60 изображений и более 290 результатов анализа химического состава минералов. Количество фотографий плоско полированной поверхности сердобольского гранита превышает 150, а общее число измерений спектров составляет примерно 260. Данные о

химическом составе минерала в точке не всегда верны, так как в некоторых случаях минерал находится на самой поверхности, а сканирующий луч проникает глубже внутрь породы, захватывая другие, чаще всего, породообразующие минералы. Такая же ситуация возникает, если зерно минерала имеет слишком маленькие размеры. В результате чего, необходимо обращать внимание и при необходимости вычитать из анализируемого спектра оксиды Si, Ca, K, Na, Al, входящие в состав кварца и полевых шпатов.

Как уже говорилось, основными породообразующими минералами гранита рапакиви являются кварц (рис. 34в, к), олигоклаз (рис. 34а, г, д, е, ж) или альбит и ортоклаз (рис. 34а, б, г, д, е, з). На рис. 34а кристалл полевого шпата – зональный: в центре зерна состав минерала соответствует Na-Kfs, ближе к краям – Kfs. На рис. 34б, г, з калиевый полевой шпат (микроклин, ортоклаз) содержит пертитовые вросстки альбита. Среди темноцветных минералов чаще всего встречается биотит (рис. 34в, г, д, е, ж, и, к) и роговая обманка (рис. 34а). Биотит на рис. 34д сильно изменен: по нему развиваются агрегаты хлорита, в следствие чего химический состав минерала упрощается. Также наблюдается зональность в составе биотита: на рис. 34г происходит увеличение железистости минерала к центру, а магнизиальность, наоборот, уменьшается. В некоторых зернах наблюдается противоположная ситуация. Акцессорные минералы, определенные с помощью метода СЭМ, представлены апатитом, цирконом, рутилом, ильменитом (рис. 34ж, и), минералами редкоземельных элементов, Y и Th (в том числе торитом), кальцитом, пиритом, галенитом, магнетитом. Зерна апатита на рис. 34в, ж имеют характерную изометричную форму шестиугольника – срез поперек удлинения кристалла гексагональной сингонии, а циркон - форму шестиугольника (косой срез кристалла тетрагональной сингонии) или прямоугольника (рис. 34з, и). На рис. 34и титансодержащие минералы представлены рутилом, вокруг которого формируется каемка ильменита. Минералы REE часто заполняют трещины и развиваются по границам зерен биотита (рис. 34к). В ходе исследования было найдено зерно халькопирита и вольфрамита.

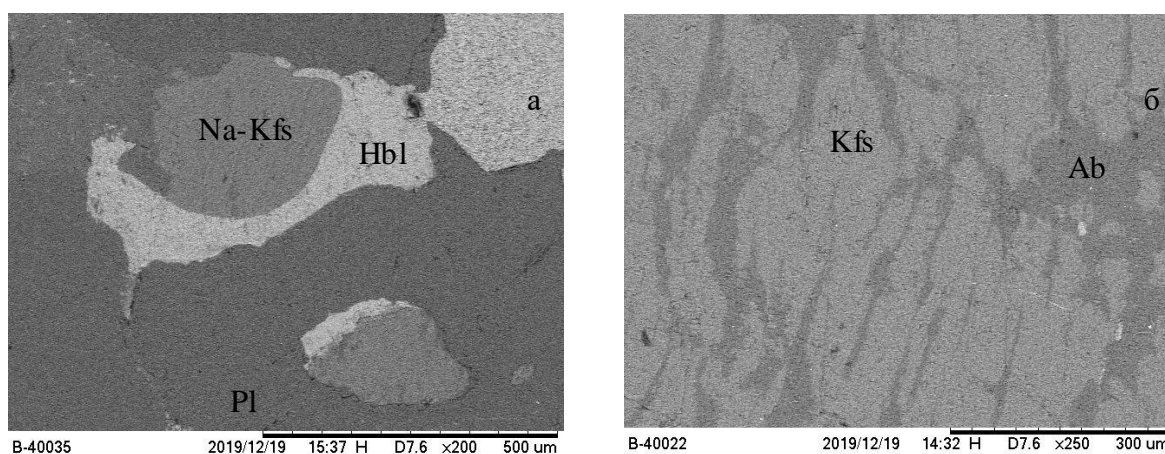


Рис. 34. Изображения гранита рапакиви, полученные методом СЭМ.

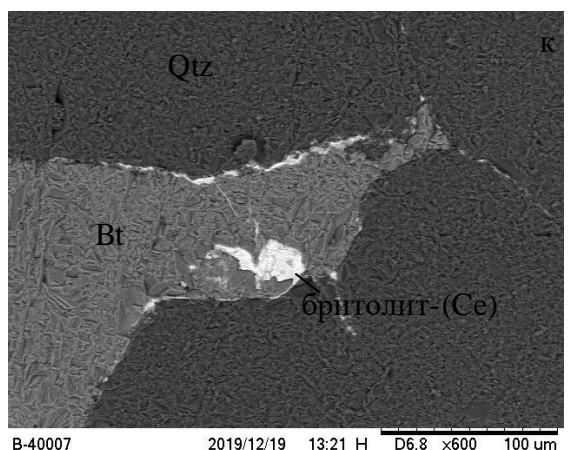
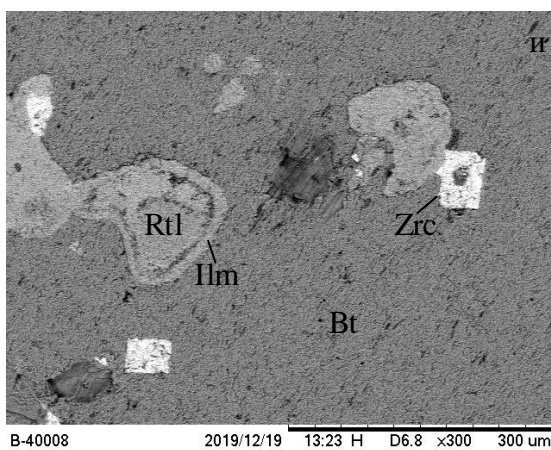
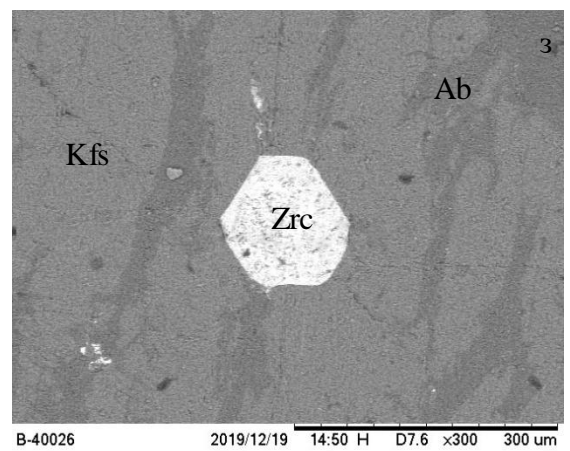
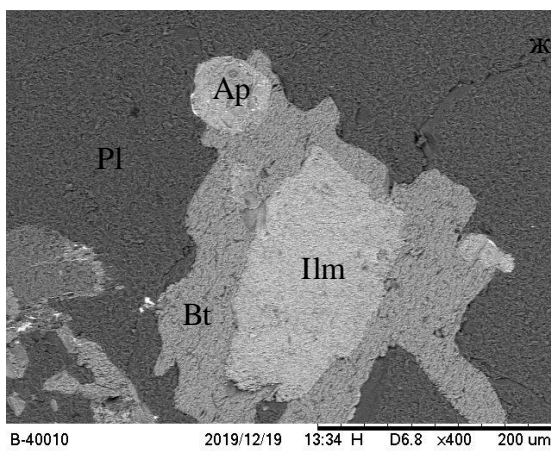
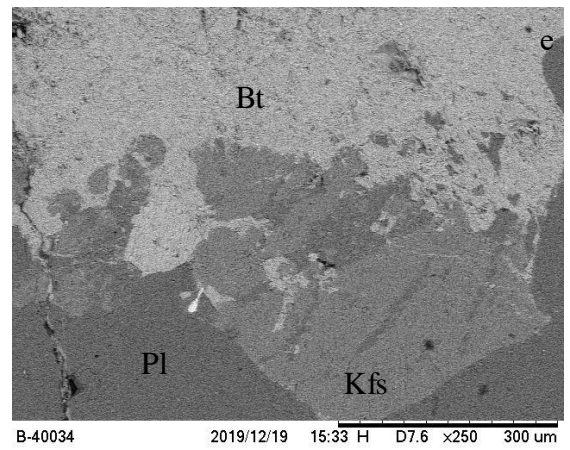
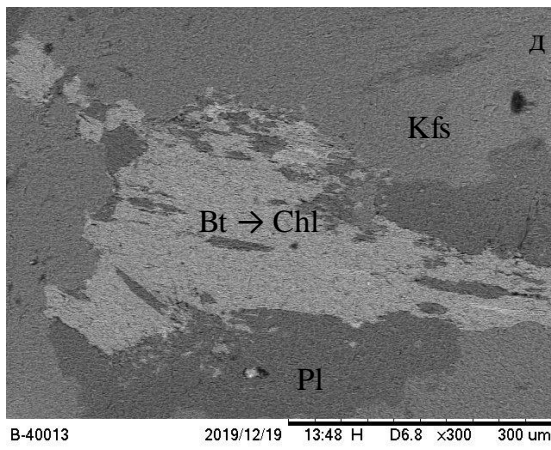
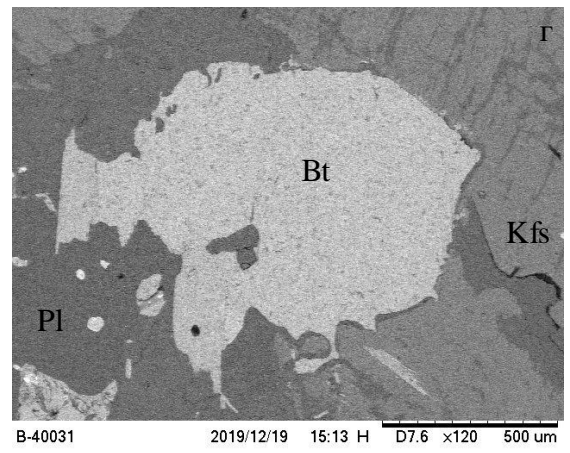
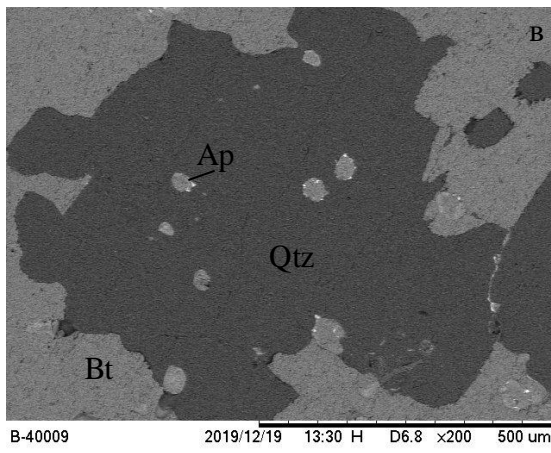


Рис. 34. Изображения гранита рапакиви, полученные методом СЭМ (продолжение).

На рис. 35-41 отображены особенности минерального состава и взаимоотношения отдельных минералов в граните рапакиви. Изображения сделаны в разном масштабе, что позволяет увидеть структурно-текстурные особенности породы, количественное соотношение минералов в ней, формы выделения конкретных минералов. Помимо породообразующих минералов и описанных выше акцессорных минералов, интересно отметить многообразие минеральных видов (например, диагностированные паризит и бритолит) и форм выделения минералов редкоземельных элементов (рис. 36-39). Общей чертой является то, что большинство из них содержат только легкие REE. Среди рудных минералов в граните рапакиви отмечен пирит (рис. 36), галенит (рис. 36), магнетит (рис. 41). Повышенная радиоактивность породы связана с минералами, содержащими Th, реже U. Одним из таких минералов, найденных в ходе исследований, является торит (рис. 38).

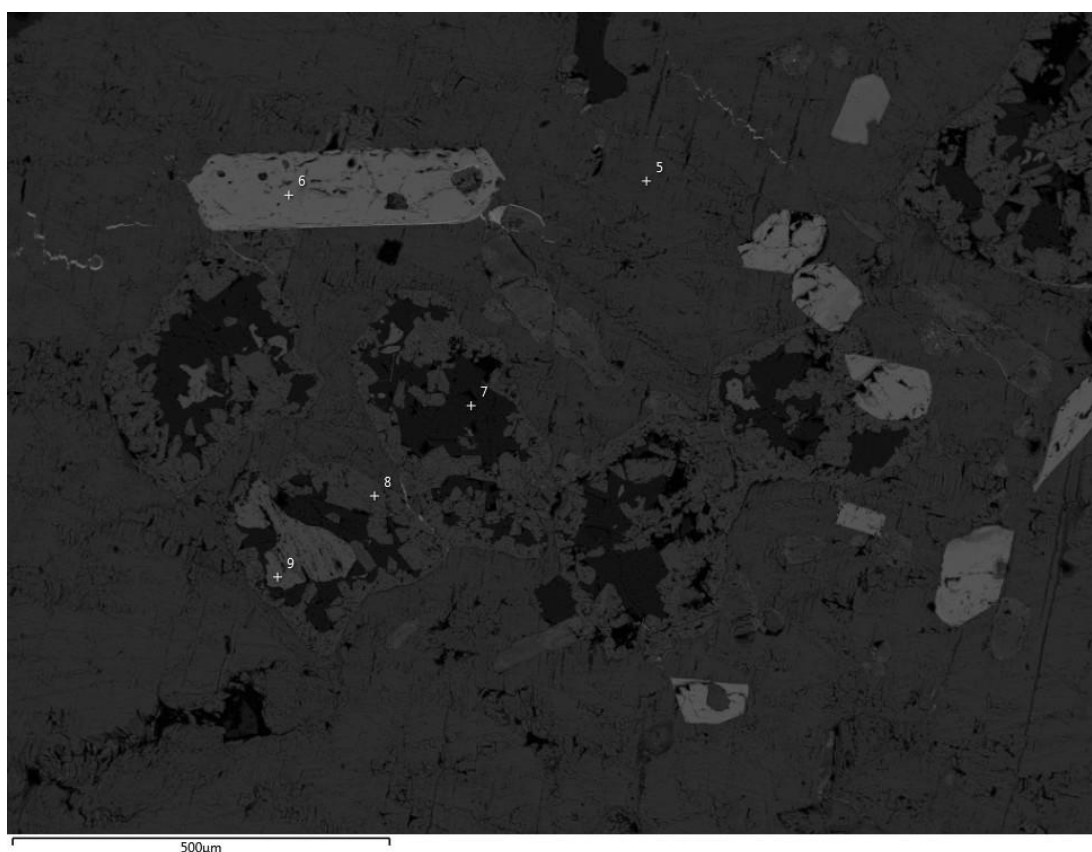


Рис. 35. Изображение гранита рапакиви, полученное методом СЭМ, где 5 – биотит, 6 – циркон, 7 – кварц, 8 – рутил, 9 – ильменит.

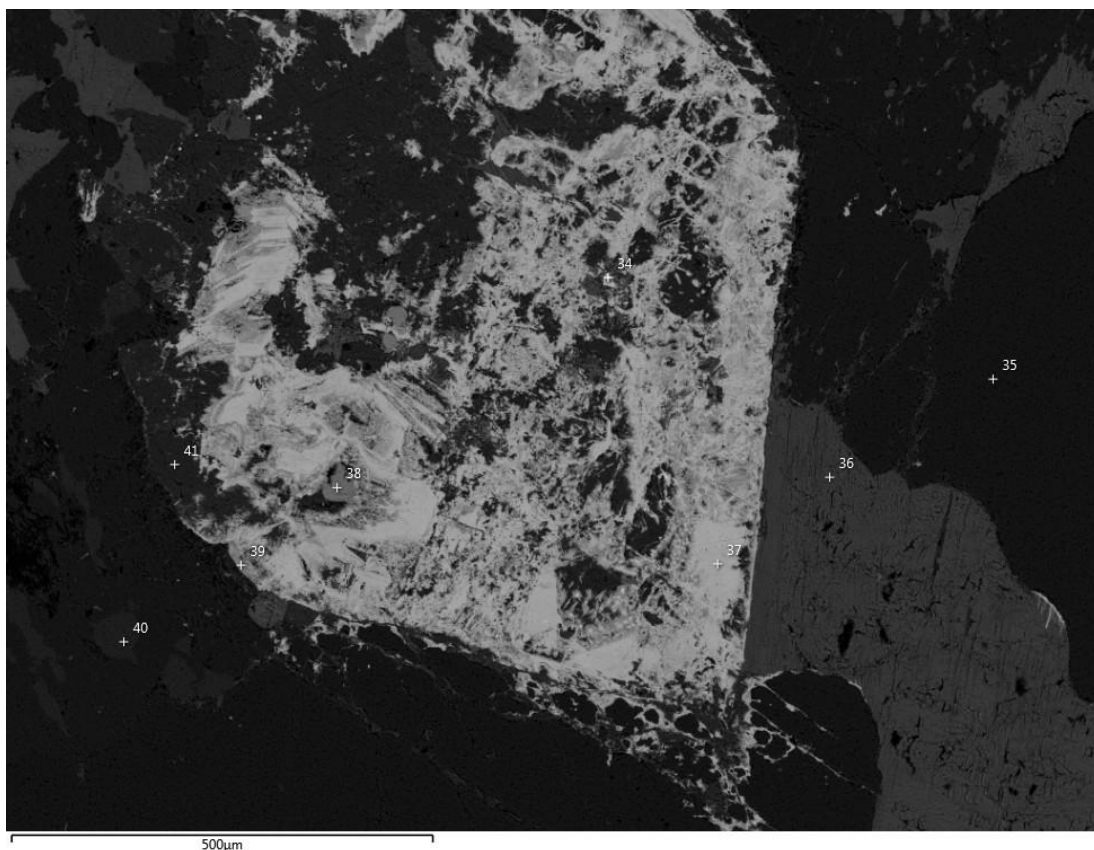


Рис. 36. Изображение гранита рапакиви, полученное методом СЭМ, где 34 – галенит, 35 – кварц, 36 – биотит, 37,39 - паризит, 38 – пирит, 40 – КПШ, 41 – хлорит.

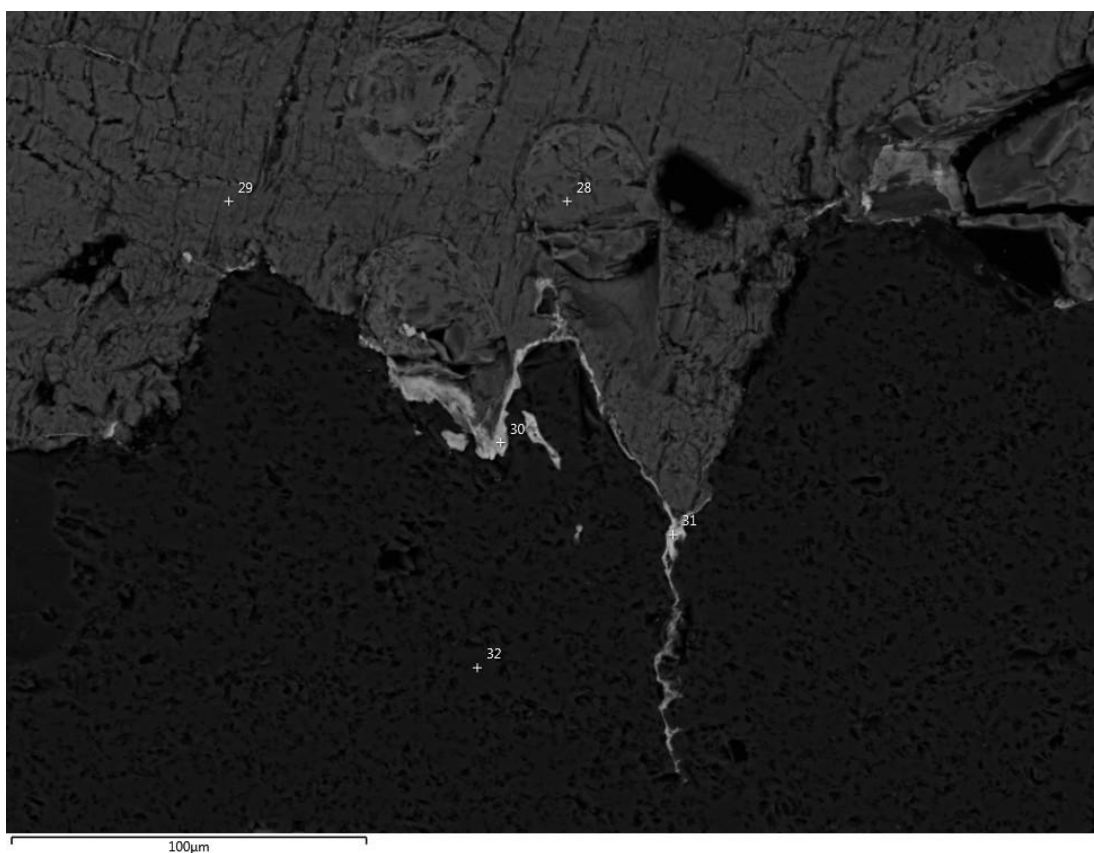


Рис. 37. Изображение гранита рапакиви, полученное методом СЭМ, где 28 – апатит, 29 – биотит, 30, 31 – бритоцит-(Се), 32 – кварц.

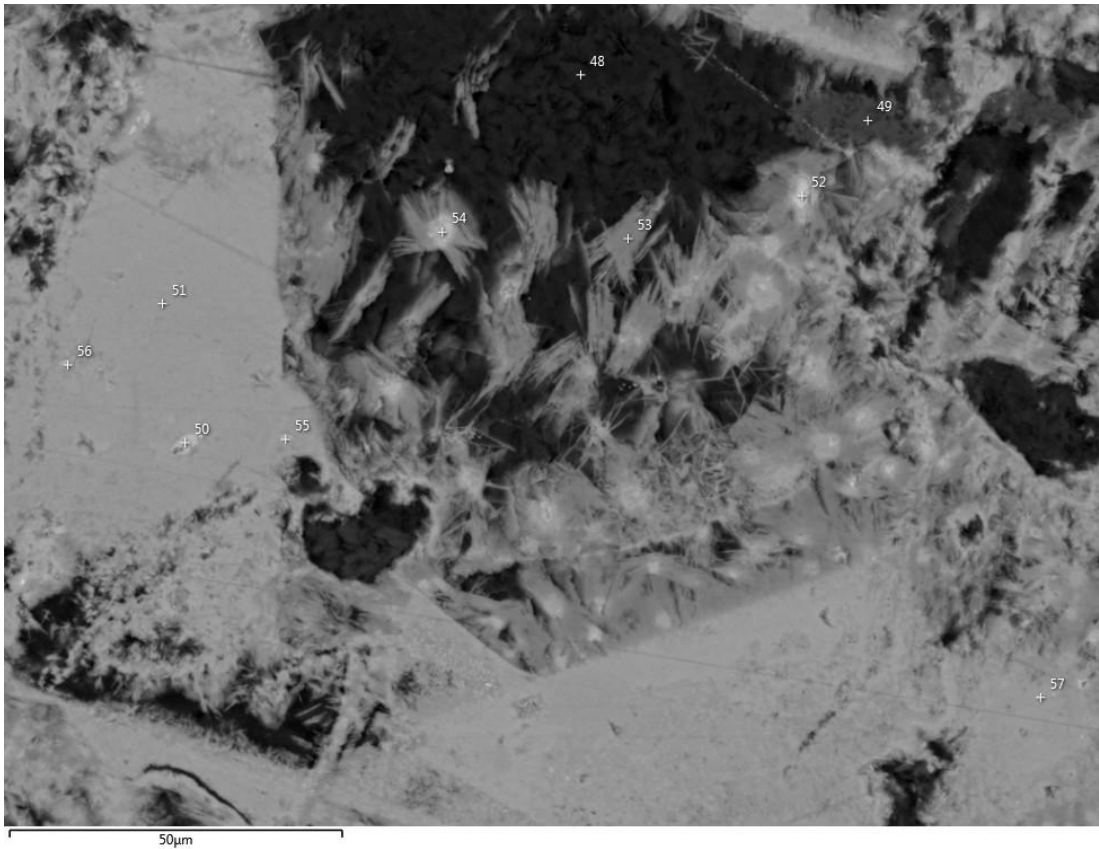


Рис. 38. Изображение гранита рапакиви, полученное методом СЭМ, где 48 - хлорит, 49 – рутил, 50, 52 – торит, 51, 53 – паризит, 54-57 – ториевый бритолиит-(Ce).

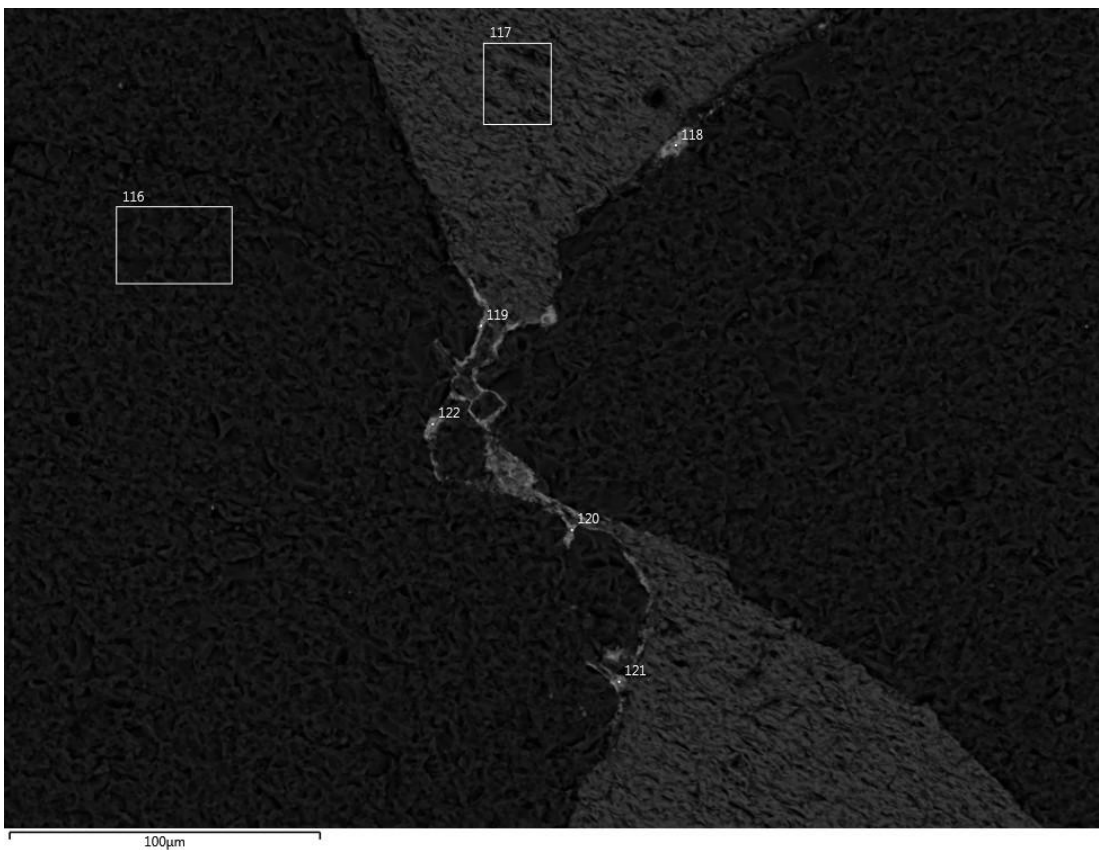


Рис. 39. Изображение гранита рапакиви, полученное методом СЭМ, где 116 – кварц, 117 – биотит, 118-121 – бритолиит-(Ce), 122 – бритолиит-(La).



Рис. 40. Изображение гранита рапакиви, полученное методом СЭМ, где 166 – ильменит, 167, 169 – циркон, 168, 170 – биотит, 171, 174 – кварц, 172, 173 – КПШ.

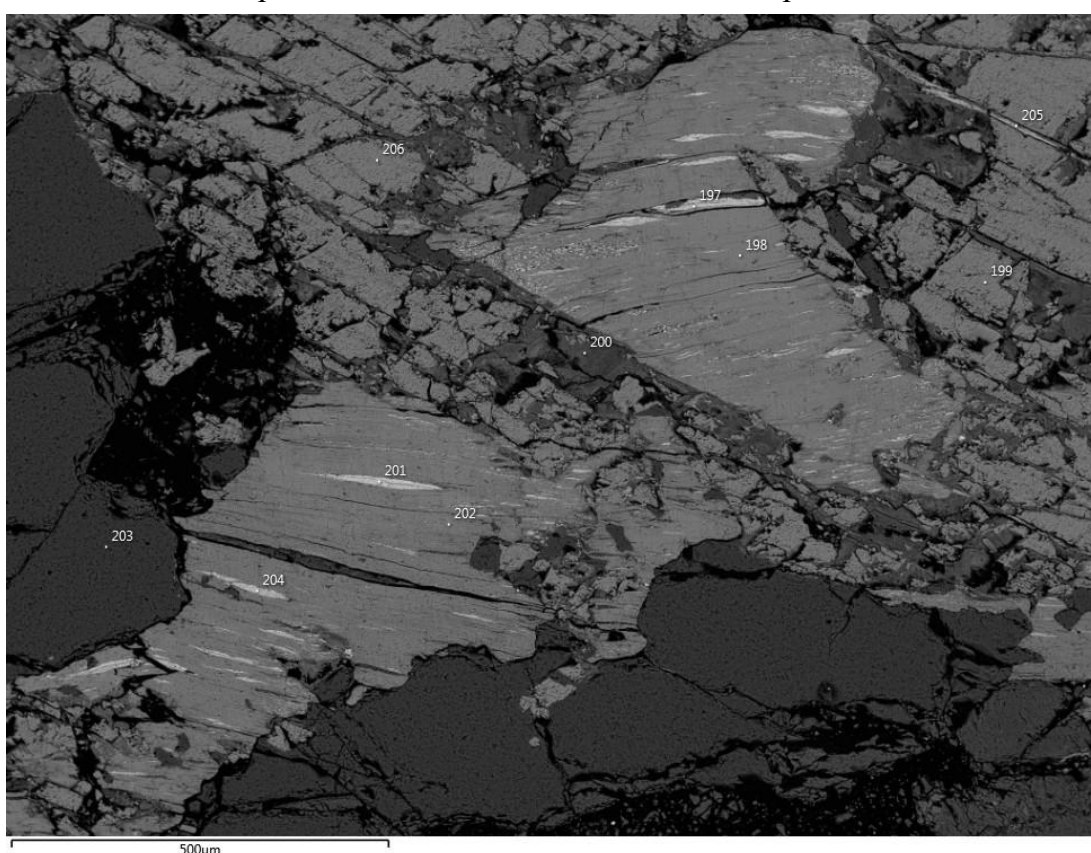


Рис. 41. Изображение гранита рапакиви, полученное методом СЭМ, где 197, 201, 204 – магнетит, 198, 202 – биотит, 199, 206 – роговая обманка, 200 – смесь минералов, вследствие их разрушения, 203 – кварц, 205 – ильменит.

Состав породообразующих минералов сердобольского гранита схож с гранитом рапакиви, однако их процентное соотношение отличается. В сердобольском граните значительно меньше калиевого полевого шпата (рис. 42а, б, д, е, ж), а большое содержание плагиоклазов (рис. 42а, в, г, д, ж, и) и кварца (рис. 42а, б, ж, з, к) в породе придает ей характерный серый цвет. Среди темноцветных минералов доминирует биотит (рис. 42б, в, е, з, и), также встречается роговая обманка, отмечены единичные зерна ярко-зеленого пироксена (эгирин-авгита). Среди аксессуарных минералов найдены: циркон (рис. 42в, з), ильменит, гранат – альмандин (рис. 42г), апатит (рис. 42в, ж), титанит (рис. 42ж), флюорит (рис. 42д), гематит, ковеллин, халькопирит, халькозин, сфалерит, стибнит, молибдит, торит (рис. 42и), кальцит, минералы редкоземельных элементов - ксенотим, монацит (рис. 42е), бритолит (рис. 42к).

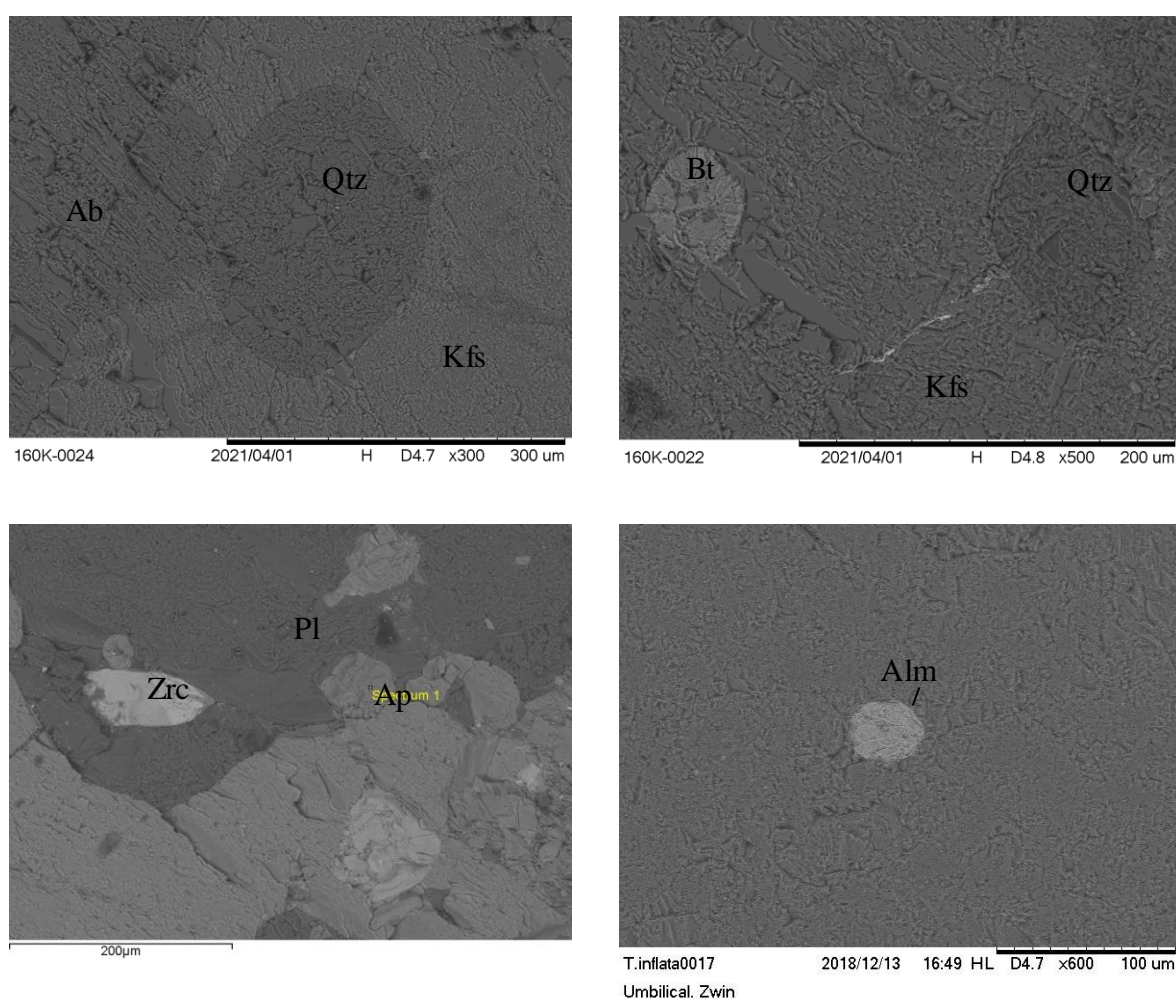


Рис. 42. Изображения сердобольского гранита, полученные методом СЭМ.

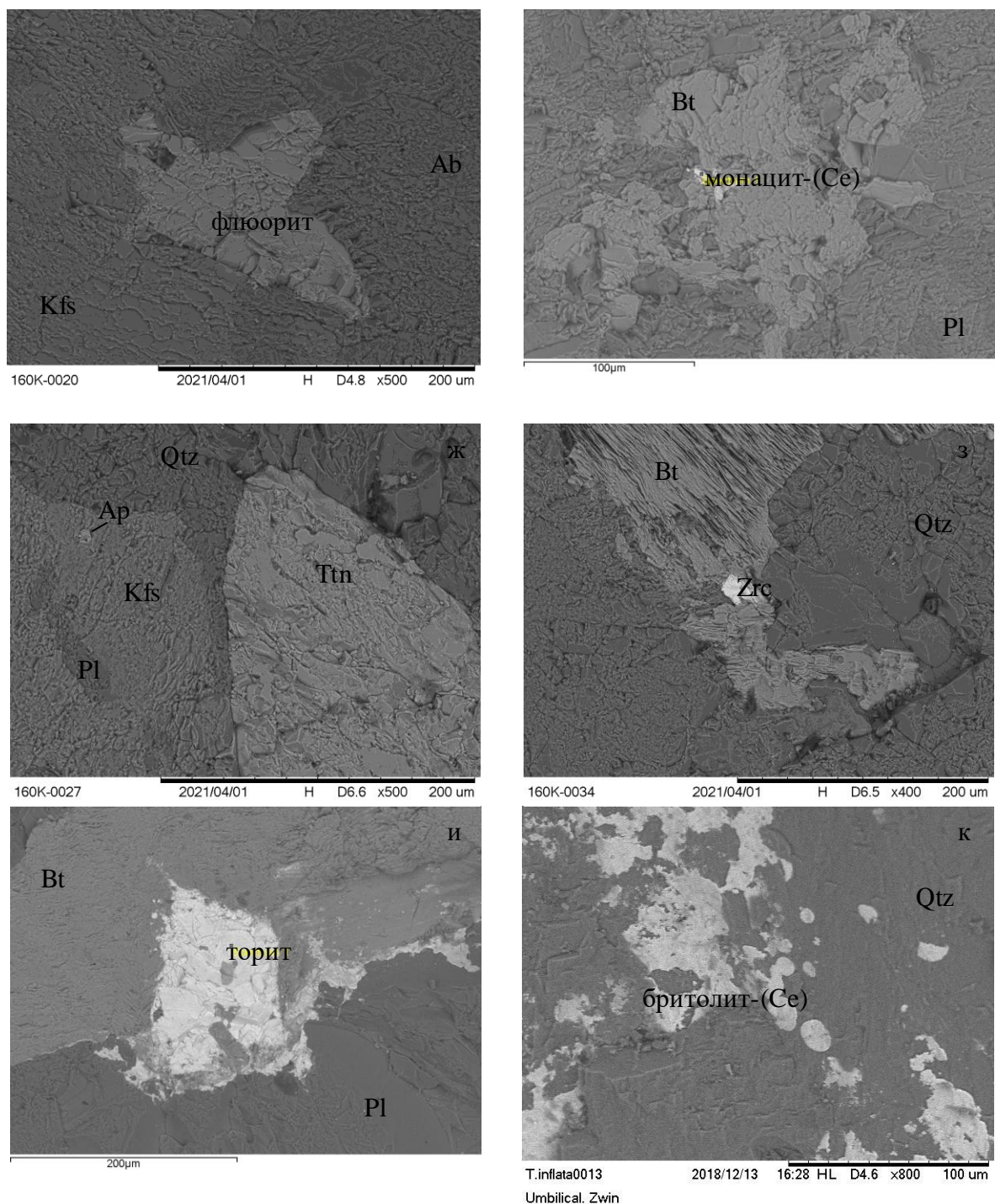


Рис. 42. Изображения сердобольского гранита, полученные методом СЭМ (продолжение).

На рис. 42б зерно биотита содержит много Fe, в то время как Mg практически отсутствует. Поэтому данную железистую разновидность биотита можно назвать сидерофиллитом. Биотит на рис. 42з зональный: содержание Fe практически не изменяется, зато от центра к краю зерна увеличивается количество Mg и Ti в минерале. Такая закономерность наблюдается не всегда, в некоторых случаях ситуация противоположная: например, от центра к краю биотита уменьшается содержание Fe, а Ti и

вовсе пропадает. В сердобольском граните, как и в граните рапакиви, фиксируются пертиты альбита (или кислого плагиоклаза) в калиевом полевом шпате, что видно на рис. 42а и 43 (спектр 142).

Взаимоотношения минералов в сердобольском граните представлены на рис. 43-45. На рис. 43 приведено более мелкомасштабное изображение породы. На нем видна общая картина взаимоотношений между минералами в породе. Для циркона характерны сечения в виде прямоугольника (спектр 136) и ромба (спектр 135). Так как начало химического выветривания сопровождается извлечением щелочных и щелочноземельных элементов, то Са выносится из гранита фильтрующимися водами и откладывается в виде кальцита (рис. 43 – спектр 139 и рис. 45 – спектр 164).

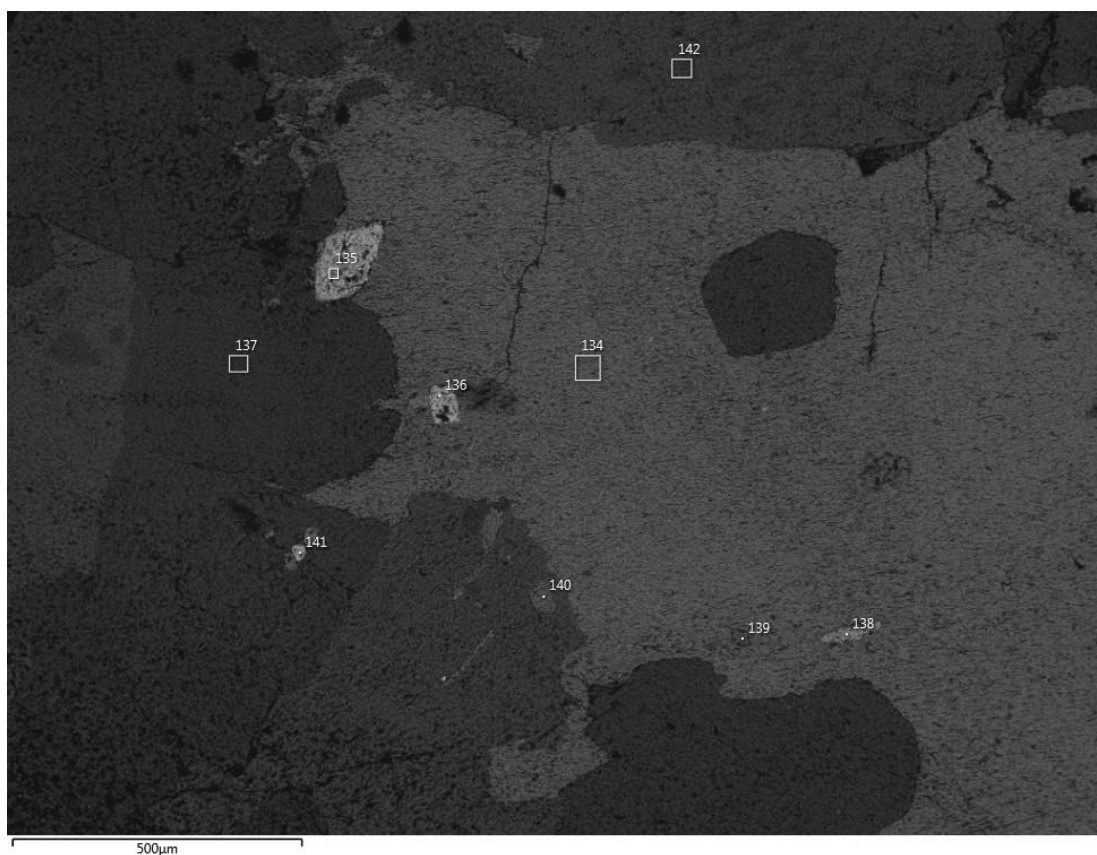


Рис. 43. Изображение сердобольского гранита, полученное методом СЭМ, где 134, 140 – биотит, 135, 136, 141 – циркон, 137 – кварц, 138 – ильменит, 139 - кальцит , 142 – КПШ.

Как уже было отмечено, в сердобольском граните высокое содержание темноцветных минералов: помимо часто встречающегося биотита, на рис. 45 идентифицировано зерно амфибола – роговой обманки (спектр 155) и пироксена – предположительно, эгирин-авгита (спектр 157). Отличием сердобольского гранита от гранита рапакиви является относительно большое количество в первом титанита. Зато рутил, наоборот, фиксируется только в граните рапакиви.

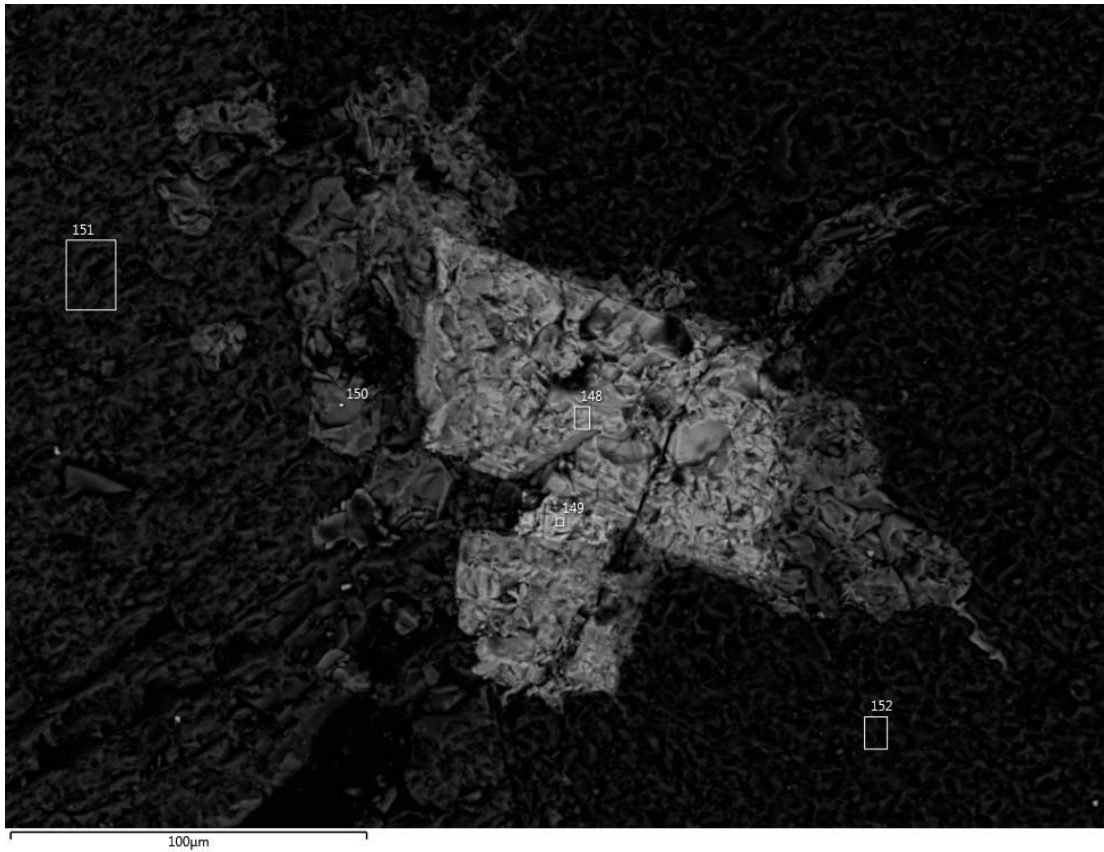


Рис. 44. Изображение сердобольского гранита, полученное методом СЭМ, где 148 – циркон, 149 – ксенотим, 150 – апатит, 151 – КПШ, 152 – кварц.

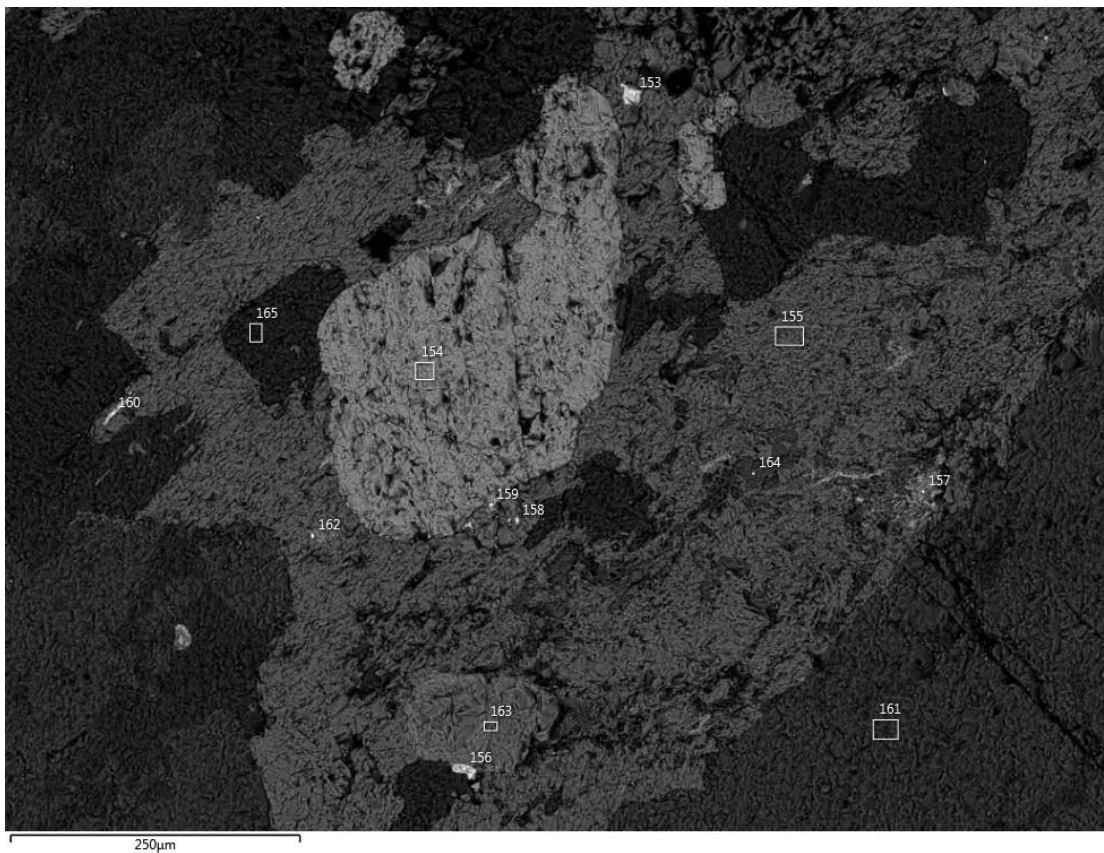


Рис. 45. Изображение сердобольского гранита, полученное методом СЭМ, где 153, 156 – бритолиит-(Y), 154 – ильменит, 155 – роговая обманка, 157 - авгит, 158 – халькопирит, 159, 160 - фторбритолиит-(Y), 161 – КПШ, 162 – кальциобритолиит, 163 – апатит, 164 – кальцит, 165 – кварц.

В сердобольском граните, также как и в граните рапакиви, найдены минералы редкоземельных элементов и Y. Пример такого минерала – ксенотим, приведен на рис. 44. Кроме этого, порода содержит монацит и разновидности бритолита (рис. 45). В целом, содержание минералов REE в сердобольском граните значительно меньше по сравнению с гранитом рапакиви. Все REE, входящие в состав минералов, относятся к цериевой группе.

Идеальные формулы минералов, определенных с помощью микрозондового анализа приведены в таблице 3. Самостоятельный расчет формул затруднен в связи с тем, что микрозондовый анализ, выполненный в ресурсном центре микроскопии и микроанализа на настольном растровом электронном микроскопе-микроанализаторе ТМ 3000, является полуколичественным. Более того, некоторые минералы (слюды, амфиболы, хлорит) содержат в своем составе летучие элементы, содержание которых нельзя определить с помощью данного анализа.

Таблица 3. Формулы минералов, определенных методом микрозондового анализа (<https://www.mindat.org>).

Минерал	Формула
Кварц	SiO_2
Плагиоклазы	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8) - \text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$
КПШ	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
Биотит	$\text{K}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti})([\text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}]_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$
Роговая обманка	$\text{Na}_{0-1}\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Авгит	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$
Хлорит	$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Mn})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{OH})_6$
Циркон	ZrSiO_4
Апатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$
Титанит	CaTiSiO_5
Альмандин	$\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Флюорит	CaF_2
Рутил	TiO_2
Ильменит	$\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$
Торит	$\text{Th}(\text{SiO}_4)$
Кальцит	CaCO_3
Пирит	FeS_2
Халькопирит	CuFeS_2

Таблица 3. Формулы минералов, определенных методом микрозондового анализа (<https://www.mindat.org>, продолжение).

Минерал	Формула
Халькозин	Cu_2S
Ковеллин	CuS
Гематит	Fe_2O_3
Магнетит	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$
Галенит	PbS
Сфалерит	ZnS
Вольфрамит	$(\text{Fe}^{2+})\text{WO}_4 - (\text{Mn}^{2+})\text{WO}_4$
Стибнит	Sb_2S_3
Молибдит	MoO_3
Ксенотим	$\text{Y}(\text{PO}_4)$
Монацит-(Ce)	$\text{Ce}(\text{PO}_4)$
Бритолит-(La)	$(\text{La}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$
Бритолит-(Y)	$(\text{Y}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$
Бритолит-(Ce)	$(\text{Ce}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$
Паризит-(Ce)	$\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
Фторбритолит-(Y)	$(\text{Y}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{F}$
Кальциобритолит	$(\text{Ca}, \text{Y})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Глава 4. Геохимические особенности выветривания гранита

Информация о химическом составе породы необходима для ее правильной классификации, сопоставления химического состава с минеральным, расчета петрохимических коэффициентов и построения петрогенетических диаграмм. Зная химический состав неизменной и выветрелой породы можно сделать выводы о накоплении или рассеянии определенных химических элементов и рассчитать индексы химического выветривания гранита (см. подглаву 2.2).

4.1. Макроэлементный состав

В ходе исследования были получены данные о химическом составе гранита рапакиви и сердобольского гранита. Для анализа использовались неизменные и измененные в результате выветривания образцы, которые первоначально были раздроблены и истерты до состояния «аналитической пудры» в лаборатории пробоподготовки и пробообработки ИНоЗ. Состав породообразующих оксидов был определен с помощью рентгено-спектрального флуоресцентного анализа. Исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Чувствительность метода приведена в таблице 4.

Таблица 4. Чувствительность рентгено-спектрального флуоресцентного анализа, вес. %.

Оксид	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

Результаты химического анализа породообразующих оксидов гранита рапакиви, минимальные и максимальные значения, величины стандартных отклонений, значения коэффициентов накопления/рассеяния химических элементов и кларки для гранитов в целом приведены в таблице 5. При расчете коэффициентов накопления/рассеяния химических элементов в процессе выветривания за образец сравнения берется содержание элемента в неизменной породе, на которое нормируют его содержание в выветрелой корке. Полученные значения коэффициентов показывают степень преобразования породы при ее выветривании.

Для интерпретации полученных данных проанализируем значения стандартного отклонения концентраций породообразующих оксидов. Величина стандартного отклонения указывает на разброс значений относительно среднего. Получается, что в процессе выветривания гранита рапакиви наиболее вариативно содержание SiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 . Сравнение средних содержаний породообразующих оксидов в граните рапакиви с данными по гранитам в целом показало, что изучаемая разновидность гранита характеризуется повышенным содержанием Fe_2O_3 , и, наоборот – пониженным SO_3 . Учитывая величины коэффициентов накопления/рассеяния химических элементов, можно сказать, что при гипергенезе происходит накопление S, Na, Ca и Al, содержание Si практически не изменяется, а остальные элементы рассеиваются в разной степени: наиболее сильно Ti и Mn, однако данные по ним недостаточно точны ввиду их низких концентраций в породе (это же касается и S).

Аналогичная таблица для сердобольского гранита приведена в таблице 6. Наибольший разброс значений концентрации в сердобольском граните наблюдается для SiO_2 и Fe_2O_3 . Средние содержания SiO_2 , Na_2O и SO_3 ниже, а TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и K_2O выше в сердобольском граните относительно кларков для гранитов в целом. В процессе выветривания происходит накопление Na, содержания Si, K и Al практически не изменяются, а остальные элементы рассеиваются.

Имея данные о химическом составе изучаемых видов гранита необходимо их классифицировать. Наиболее известной классификационной диаграммой является диаграмма TAS для интрузивных пород. По горизонтальной оси откладывается содержание SiO_2 в породе, по вертикальной – сумма Na_2O и K_2O (рис. 46). Хотя данная диаграмма применяется для всех типов изверженных пород, наиболее точное совпадение полей характерно для кислых разновидностей, к которым относятся граниты (Практическая петрология, 2017).

Таблица 5. Среднее медианное, минимальное и максимальное значения концентрации, стандартное отклонение, коэффициенты накопления/рассеяния петрогенных оксидов в граните рапакиви и кларковые значения в гранитах.

Оксид	Среднее (n=14), вес. %		Минимум, вес. %	Максимум, вес. %	σ	Коэффициент накопления/рассеяния	Кларк в гранитах (Интерпретация, 2001)
	Неизменный гранит	Корка					
SiO ₂	70,40	71,30	67,90	75,50	2,09	1,01	73,27
TiO ₂	0,45	0,36	0,21	0,76	0,17	0,78	0,27
Al ₂ O ₃	13,50	14,30	11,90	15,60	1,11	1,06	13,74
Fe ₂ O ₃	4,11	3,54	2,41	7,06	1,41	0,86	2,23
MnO	0,04	0,03	0,02	0,07	0,02	0,79	0,05
MgO	0,25	0,20	0,13	0,48	0,11	0,82	0,36
CaO	1,87	1,98	0,80	2,35	0,51	1,06	0,99
Na ₂ O	2,84	3,16	2,44	3,62	0,35	1,11	3,52
K ₂ O	5,23	4,90	3,28	6,76	0,77	0,94	4,78
P ₂ O ₅	0,10	0,09	0,03	0,19	0,05	0,91	0,14
SO ₃	0,01	0,01	0,00	0,03	0,01	1,18	0,07

Таблица 6. Среднее медианное, минимальное и максимальное значения концентрации, стандартное отклонение, коэффициенты накопления/рассеяния петрогенных оксидов в сердобольском граните и кларковые значения в гранитах.

Оксид	Среднее (n=12), вес. %		Минимум, вес. %	Максимум, вес. %	σ	Коэффициент накопления/рассеяния	Кларк в гранитах (Интерпретация, 2001)
	Неизменный гранит	Корка					
SiO ₂	64,03	65,27	62,89	67,77	1,99	1,02	73,27
TiO ₂	0,61	0,45	0,36	0,68	0,13	0,75	0,27
Al ₂ O ₃	18,40	18,21	17,52	18,70	0,45	0,99	13,74
Fe ₂ O ₃	5,39	4,56	3,27	5,95	1,02	0,85	2,23
MnO	0,06	0,05	0,00	0,08	0,03	0,84	0,05
MgO	0,36	0,27	0,23	0,40	0,06	0,74	0,36
CaO	2,21	1,73	1,47	2,43	0,38	0,79	0,99
Na ₂ O	1,85	2,11	1,68	2,32	0,27	1,14	3,52
K ₂ O	7,14	7,19	6,28	7,99	0,77	1,01	4,78
P ₂ O ₅	0,51	0,21	0,10	0,16	0,03	0,90	0,14
SO ₃	0,16	0,12	0,12	0,21	0,04	0,75	0,07

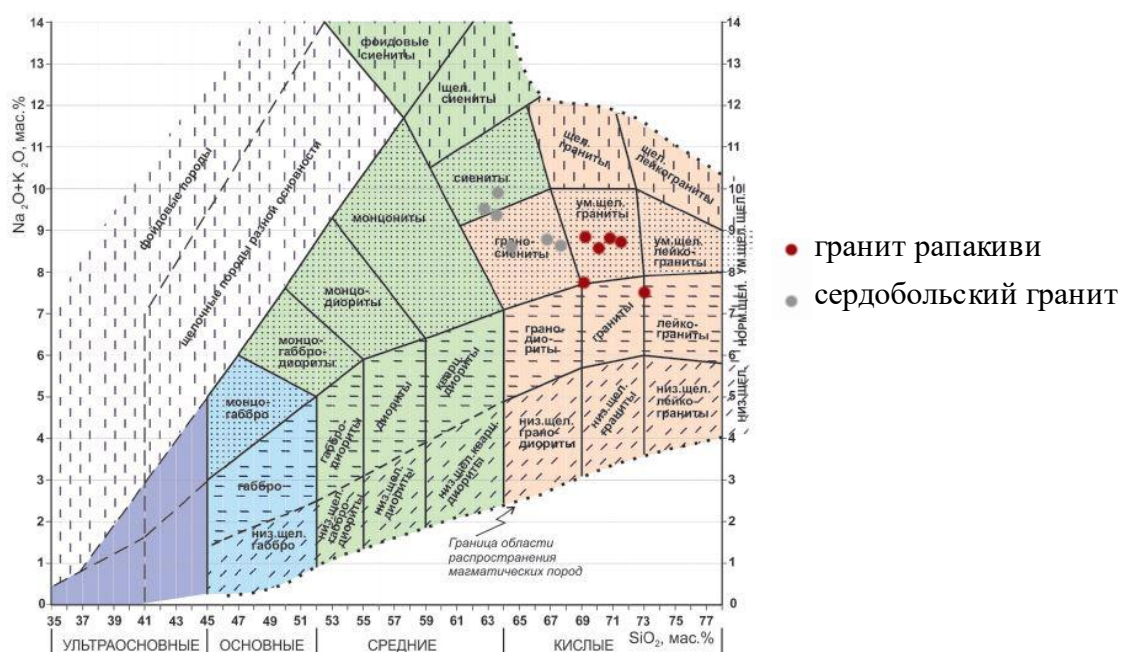


Рис. 46. TAS-диаграмма для интрузивных пород (Практическая петрология, 2017).

Вынесенные согласно содержаниям петрогенных оксидов точки для гранита рапакиви показаны на диаграмме TAS красным цветом, сердобольского гранита – розовым (рис. 46). Точки 4-х из 6 выбранных образцов гранита рапакиви легли в область умеренно щелочных гранитов, оставшиеся 2 - на границе гранитов. 5 из 6-и образцов сердобольского гранита относятся к грано-сиенитам. Тем не менее, оба вида гранита принадлежат умеренно-щелочной серии, причем сердобольский гранит находится на стыке кислых и средних пород, в отличие от кислого гранита рапакиви.

Кроме диаграммы TAS при классификации магматических пород широко используют тройную диаграмму AFM (рис. 47), где А – сумма щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), F – суммарное содержание Fe ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), М – MgO (Родыгина, 2006). Диаграмма позволяет выделить различные серии магматических пород: нормальная (толеитовая), известково-щелочная, субщелочная и щелочная. Линия на рис. 47 отделяет породы толеитовой серии в верхней части от известково-щелочной – в нижней. Как видно, точки гранита рапакиви и сердобольского гранита занимают одно поле на диаграмме, что не представляет интереса для сравнения пород.

Тройная диаграмма в координатах $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ позволяет классифицировать породы по количеству Al и различать калиевые и натриевые серии (рис. 48). Гранит рапакиви по сравнению с сердобольским гранитом содержит больше Na_2O при схожем количестве K_2O и Al_2O_3 в породах. В целом, породы высокоглиноземистые, содержание щелочных минералов невелико: большая часть Na и K содержится в полевых шпатах, меньше – в темноцветных минералах.

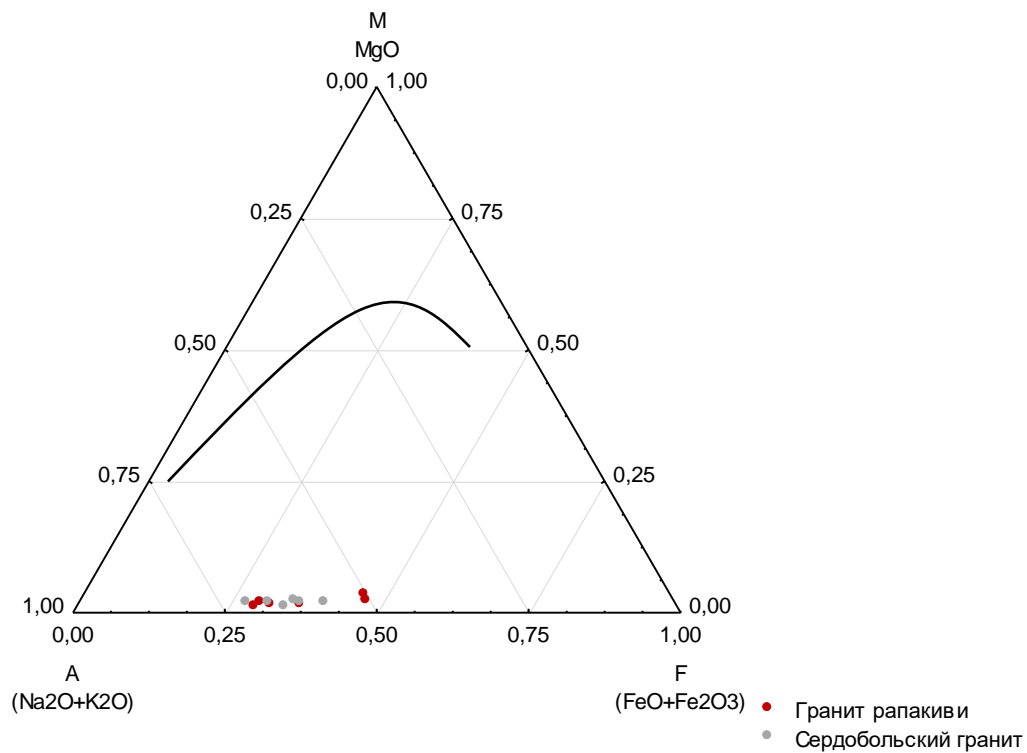


Рис. 47. Треугольная диаграмма AFM для гранита рапакиви и сердобольского гранита (Интерпретация, 2001).

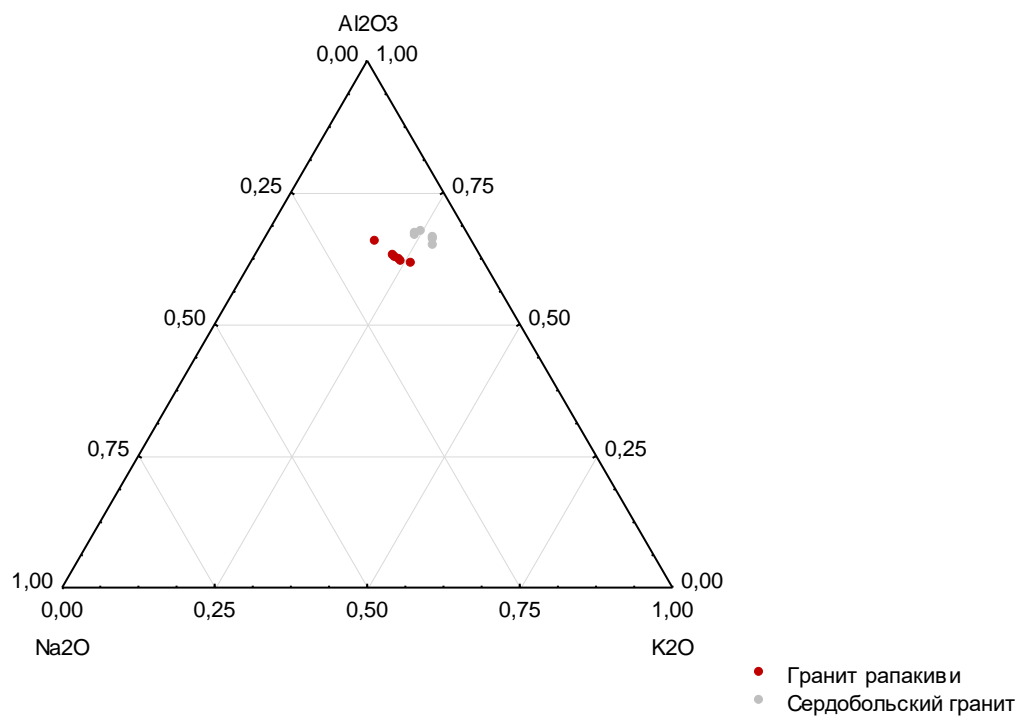


Рис. 48. Треугольная диаграмма в координатах Na₂O–Al₂O₃–K₂O для гранита рапакиви и сердобольского гранита (Интерпретация, 2001).

Примером дискриминационных диаграмм для гранитоидов являются диаграммы П. Маниара и Ф. Пикколи (Практическая петрология, 2017; рис. 49).

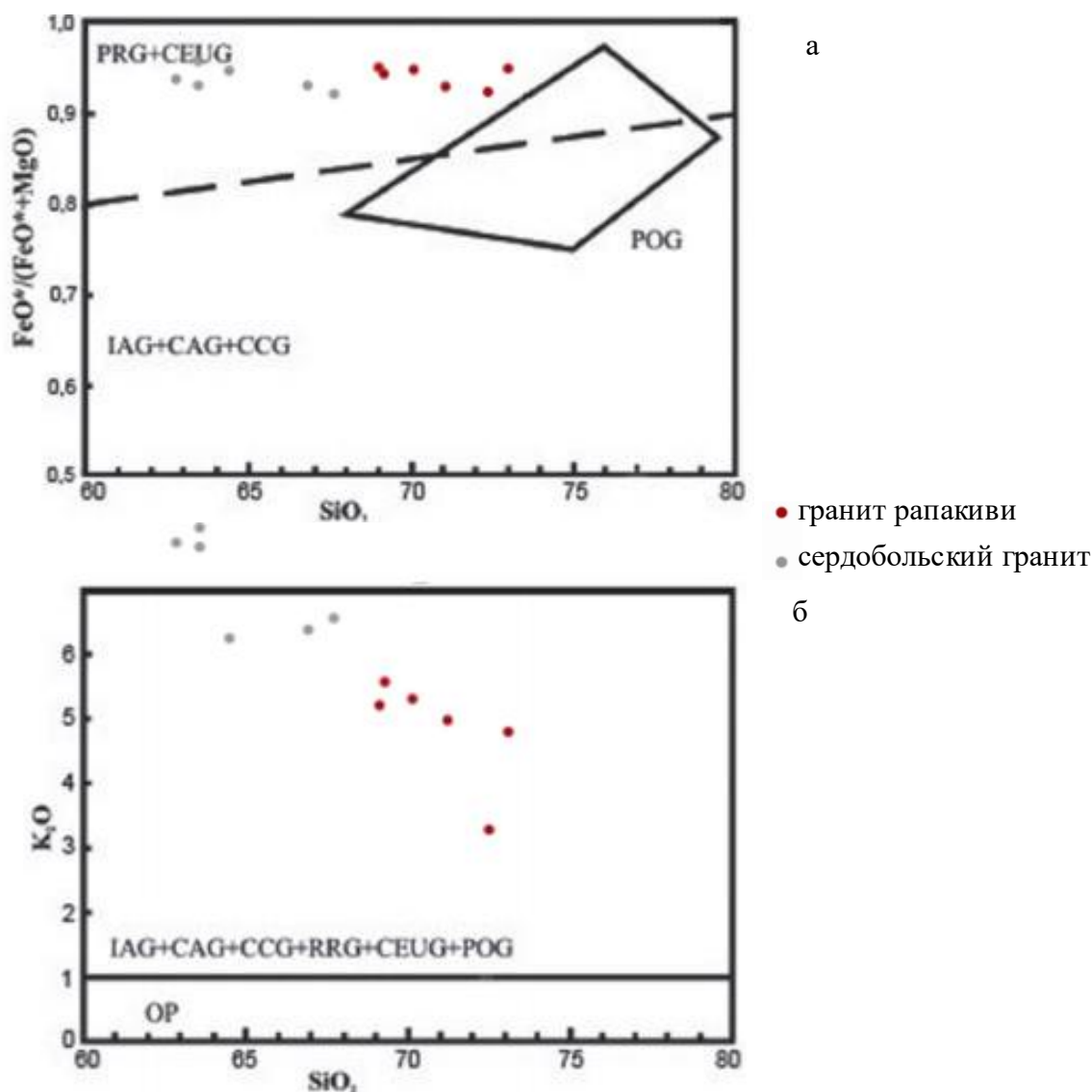


Рис. 49. Дискриминационные диаграммы для гранитоидов (Практическая петрология, 2017): где а - $\text{FeO}^*/(\text{FeO}^*+\text{MgO}) - \text{SiO}_2$, б - $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$. Поля на диаграммах: IAG - гранитоиды островных дуг, CAG - гранитоиды континентальных дуг (на активных континентальных окраинах), CCG - гранитоиды обстановок континентальной коллизии, POG - посторогенные гранитоиды, RRG - гранитоиды, связанные с рифтами, GEUG - гранитоиды континентальных эпигорогенных поднятий, OP - океанические плагиограниты.

Согласно диаграммам (рис. 49), гранит рапакиви и сердобольский гранит относятся к гранитоидам, связанным с рифтами или гранитоидам континентальных эпигорогенных поднятий.

Существует множество петрохимических отношений, связывающих несколько химических элементов с различным поведением, однако, многие из них используются только для решения конкретных петрохимических задач. Наиболее широко распространены отношения, отражающие кислотно-основные свойства пород, учитывающие соотношение силикатных и феррических минералов, алюминия и щелочей, щелочей и кальция, щелочей и кремнезема, распределение Fe, Mg и Ti в породе (Ефремова, Стафеев, 1985).

Коэффициент алкаитности (K_a) или щелочной модуль используется для характеристики общей щелочности пород. При наличии в породе темноцветных минералов, содержащих щелочные металлы (щелочной пироксен или амфибол), модуль принимает значение больше 1, и, наоборот, если большая часть Na и K заключена в полевых шпатах, значения щелочного модуля не превышают 1. Данный коэффициент рассчитывается по формуле:

$$K_a = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ или } (\text{Na} + \text{K}) / \text{Al}$$

Часто используются показатели a_1 и a_2 , отражающие степень насыщения пород Al относительно полевых шпатов и щелочность пород. Если порода содержит такие высокоглиноземистые минералы, как слюда, силлиманит, кордиерит, гранат и некоторые другие, то a_1 принимает значение больше 1, а a_2 - меньше 0. Если весь Ca, Na и K сосредоточены в полевых шпатах, то $0 < a_2 < 1$. Если в породе содержатся натриевые цветные минералы, то величина a_1 меньше 1, a_2 - больше 1. Показатели рассчитываются по следующим формулам:

$$a_1 = \text{Al} / (2\text{Ca} + \text{Na} + \text{K})$$

$$a_2 = (2\text{Ca} + \text{Na} + \text{K} - \text{Al}) / 2\text{Ca}$$

В зависимости от соотношения Al и щелочей в породе все породы можно разделить на алкаитовые - пересыщенные щелочами, в которых сумма $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ больше содержания Al_2O_3 , метаглиноземистые - нормальные, где $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, и плюмазитовые - пересыщенные алюминием, в которых концентрация Al_2O_3 превышает сумму $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$.

Коэффициент глиноземистости (a') связан с относительным количеством лейкократовых и цветных минералов в породе. Если параметр a' меньше 0,75 - порода низкоглиноземистая, при значениях $a' = 0,75-1$ - умеренно глиноземистая, $a' = 1-2$ - высокоглиноземистая, $a' = 2-10$ - весьма высокоглиноземистая, если значение a' больше 10 - порода крайне высокоглиноземистая. Коэффициент глиноземистости рассчитывается по формуле:

$$a' = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$$

Коэффициент железистости f отражает соотношения Fe и Mg в силикатных минералах (оливине, пироксене, амфиболе, биотите и др.), а также относительное количество оксидов Fe (магнетита, ильменита). Значение f зависит от щелочности среды: в феррических минералах величина коэффициента железистости увеличивается с повышением щелочности среды в прогрессивную стадию (повышение температуры) и наоборот. Коэффициент рассчитывается по одной из формул:

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

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

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

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

Одной из разновидностей коэффициента железистости является коэффициент фракционирования. Параметр характеризует степень дифференциации магмы при образовании горных пород и рассчитывается по формуле:

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

Коэффициент титанистости используется для возрастного и формационного разделения горных пород сходного петрографического состава. Величина параметра рассчитывается по формуле:

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

Для оценки степени магматической дифференциации можно рассчитать индекс затвердевания Куно (SI) и сериальный индекс Ритмана. Индекс затвердевания Куно используется для разделения различных серий продуктов кристаллизации базальтовых магм. Для большинства первичных магм индекс принимает средние значения около 40, постоянно уменьшаясь в ходе кристаллизационного фракционирования. SI рассчитывается по формуле:

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

Сериальный индекс Ритмана предложен для количественной оценки составов конкретных магматических серий и их отклонений от путей нормальной дифференциации. Индекс вычисляется по формуле:

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

Значения основных петрохимических индексов для гранита рапакиви и сердобольского гранита рассчитаны и приведены в таблице 7.

Таблица 7. Рассчитанные значения петрохимических коэффициентов для гранита рапакиви и сердобольского гранита.

Значение петрохимического коэффициента	Гранит рапакиви		Сердобольский гранит	
	Неизмененный	Корка	Неизмененный	Корка
K_a	0,60	0,56	0,49	0,51
a_{l1}	0,78	0,82	0,93	0,96
a_{l2}	1,32	1,19	0,57	0,23
a_l'	3,10	3,82	3,20	3,77
f	0,94	0,95	0,94	0,95
K_{ϕ}	94,35	94,60	93,74	94,51
Коэффициент титанистости	11,05	10,06	11,24	9,91
SI	1,98	1,71	2,44	1,88

Значения щелочного модуля K_a для 2-ух видов гранита меньше 1, что говорит о том, что практически весь Na и K находится в форме полевых шпатов (меньшая часть в темноцветных минералах). Параметр a_{l1} для гранитов меньше 1, но в сердобольском граните этот показатель приближается к 1. Такие значения свидетельствуют о том, что в гранитах содержатся натриевые цветные минералы (пироксены, амфиболы), причем с учетом того, что параметр a_{l2} в граните рапакиви больше 1, а в сердобольском граните – меньше, можно сказать, что количество этих минералов в граните рапакиви должно быть больше. Тем не менее, некоторая часть Ca, Na, K в породах заключены в полевых шпатах: это в большей степени относится к сердобольскому граниту. Коэффициент глиноземистости для 2-ух разновидностей гранита варьирует в пределах 3,10-3,82, что свидетельствует о весьма высокой глиноземистости. Значения коэффициента железистости совпадают для гранита рапакиви и сердобольского гранита, что можно объяснить близостью условий щелочности-кислотности среды. Коэффициент фракционирования, а значит и степень дифференциации магмы при образовании горных пород также похожи. Аналогичная ситуация сохраняется и для остальных показателей - коэффициента титанистости, SI и сериального индекса Ритмана, причем многие из них ведут себя одинаковым образом – увеличиваются или уменьшаются, по мере выветривания.

4.2. Микроэлементный состав

В ходе исследований был определен микрокомпонентный состав гранита рапакиви и сердобольского гранита методом масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). ICP-MS анализ выполнен в центральной лаборатории ВСЕГЕИ. Чувствительность метода приведена в таблице 8.

Таблица 8. 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

Значения измеренных концентраций микроэлементов, минимальные и максимальные значения, величины стандартных отклонений, значения коэффициентов накопления/рассеяния химических элементов в граните рапакиви и кларки для гранитов в целом приведены в таблице 9. Наибольший разброс значений содержаний в неизменном и подверженном выветриванию граните имеют Zr, Ce, La, Zn, Rb, наименьший – Ag, Sb, Cd, Bi, Be, Mo. Средние концентрации Ba, Sr, V, Ag, Cu, Sb, Sc, Be и W ниже, а Rb, U, Th,

Mo, Cd, Zn, Co, As, Bi, Se, La, Ce, Y и Zr выше в граните рапакиви, чем величины кларков для гранитов.

Поведение химических элементов по мере разрушения породы наглядно представлено на геохимическом спектре распределения микроэлементов в граните рапакиви (рис. 50).

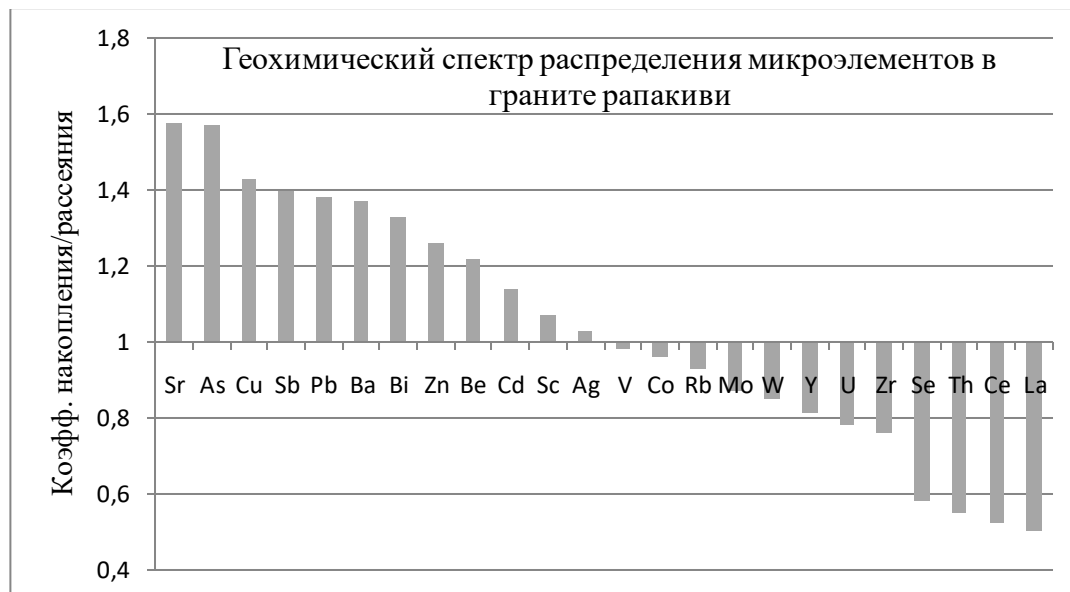


Рис. 50. Геохимический спектр распределения микроэлементов в граните рапакиви.

При значении коэффициента накопления/рассеяния (кларка концентрации) больше 1 – элемент накапливается в породе, меньше 1 – рассеивается. Равенство коэффициента накопления/рассеяния 1 означает то, что поведение элемента не зависит от процессов выветривания. При гипергенезе в граните рапакиви накапливаются Ba, Sr, Cd, Zn, As, Bi, Cu, Pb, Sb, Sc, Be, содержания V и Ag практически не изменяются, остальные элементы рассеиваются, причем редкоземельные Ce и La в большей степени.

Накопление некоторых элементов может быть связано с их концентрирование в определенных минералах: Sr – в плагиоклазах, Cu – в сульфидной форме, As – в галените и сульфидах Cu, Sb – в стибните, Pb – в галените, Ba – в бариевых плагиоклазах.

Таблица 9. Среднее медианное, минимальное и максимальное значения концентрации, стандартное отклонение, коэффициенты накопления/рассеяния микроэлементов в граните рапакиви и кларковые значения в гранитах.

Элемент	Среднее (n=12), г/т		Минимум, г/т	Максимум, г/т	σ	Коэффициент накопления/рассеяния	Кларк в гранитах (Интерпретация, 2001)
	Неизменный гранит	Корка					
Ba	113,00	155,00	94,00	186,00	29,45	1,37	750
Sr	13,00	20,60	12,60	24,90	4,16	1,58	150
Rb	242	225	171	368	55,05	0,93	180
U	7,64	5,94	3,04	29,83	6,68	0,78	3,9
Th	45,51	25,11	11,51	153,00	38,20	0,55	18
V	2,58	2,53	1,10	6,18	1,42	0,98	38
Mo	2,21	1,93	1,31	3,37	0,70	0,87	1,5
Cd	0,24	0,27	0,15	0,56	0,10	1,14	0,17
Zn	90,00	113,00	80,20	457,00	95,26	1,26	39
Co	2,99	2,88	1,48	6,06	1,33	0,96	1
As	12,20	19,20	6,56	26,20	7,08	1,57	1,6
Ag	0,11	0,12	0,09	0,19	0,03	1,03	0,38

Таблица 9. Среднее медианное, минимальное и максимальное значения концентрации, стандартное отклонение, коэффициенты накопления/рассеяния микроэлементов в граните рапакиви и кларковые значения в гранитах (продолжение).

Элемент	Среднее (n=12), г/т		Минимум, г/т	Максимум, г/т	σ	Коэффициент накопления/рассеяния	Кларк в гранитах (Интерпретация, 2001)
	Неизменный гранит	Корка					
Bi	0,19	0,25	0,12	1,79	0,55	1,33	0,1
Cu	5,05	7,22	3,99	10,90	2,32	1,43	10
Pb	18,90	26,10	9,85	92,60	21,19	1,38	19
Sb	0,10	0,13	0,06	0,25	0,05	1,40	0,2
Se	3,37	1,95	1,60	9,35	2,11	0,58	0,7
La	113,00	56,30	42,70	321,00	77,13	0,50	48
Ce	196,40	102,10	75,00	555,80	132,14	0,52	72
Y	63,80	51,60	34,90	103,00	18,52	0,81	50
Sc	4,18	4,46	2,86	8,58	1,68	1,07	6,5
Be	1,10	1,34	0,89	2,04	0,42	1,22	3,6
Zr	482	368	256	702	137,26	0,76	180
W	1,77	1,49	0,72	5,49	1,54	0,85	2,2

Величины содержаний микроэлементов, минимальные и максимальные значения, величины стандартных отклонений, значения коэффициентов накопления/рассеяния химических элементов в сердобольском граните и кларки для гранитов приведены в таблице 10. При выветривании породы наиболее вариативны концентрации Zr, Rb, Pb, La и Y, хотя в целом разброс значений не так велик, как в граните рапакиви. Наименьшие величины стандартного отклонения имеют Bi, Ag, Sb, Cd, Be, Mo, Se. Содержания Ba, Ag, Cu, Sc, Be в сердобольском граните ниже по сравнению с кларком, а концентрации Sr, Rb, U, V, Cd, Zn, Co, As, Bi, Pb, Se, La, Ce, Zr, наоборот, выше.

Поведение химических элементов при выветривании наглядно представлено на геохимическом спектре распределения микроэлементов в сердобольском граните (рис. 51).



Рис. 51. Геохимический спектр распределения микроэлементов в сердобольском граните.

При выветривании в породе накапливаются U, Th, Ag, Y, La, Ce, Sc, Se, Co, Cu, Mo, Zr, W и As, остальные элементы – рассеиваются. U концентрируется в монаците, апатите, цирконе, торите, Th – в торите, Ag, Se, Co – в сульфидах, Y, La, Ce – в минералах редкоземельных элементов, Sc – в пироксенах.

При сравнении геохимических спектров распределения микроэлементов (рис. 50 и рис. 51) было выявлено, что U, Th и Be в сердобольском граните накапливаются гораздо сильнее остальных элементов в 2-ух видах гранита. Причем радиоактивные элементы в граните рапакиви, наоборот, рассеиваются. Зато рассеяние редкоземельных элементов, Se и Th в граните рапакиви сопоставимо с рассеянием Pb в сердобольском граните и заметно превышает коэффициенты рассеяния остальных химических элементов.

Таблица 10. Среднее медианное, минимальное и максимальное значения концентрации, стандартное отклонение, коэффициенты накопления/рассеяния микроэлементов в сердобольском граните и кларковые значения в гранитах.

Элемент	Среднее (n=12), г/т		Минимум, г/т	Максимум, г/т	σ	Коэффициент накопления/рассеяния	Кларк в гранитах (Интерпретация, 2001)
	Неизменный гранит	Корка					
Ba	172,00	164,25	133,00	186,00	18,47	0,95	750
Sr	19,15	14,65	10,90	19,50	3,55	0,77	150
Rb	345,00	284,75	240,00	348,00	46,99	0,83	180
U	5,07	12,88	2,95	23,83	9,34	2,54	3,9
Th	18,31	40,95	11,51	58,70	18,39	2,24	18
V	110,00	83,25	69,00	120,00	19,40	0,76	38
Mo	1,53	1,85	1,27	2,43	0,47	1,21	1,5
Cd	0,25	0,22	0,15	0,30	0,07	0,90	0,17
Zn	107,50	92,98	83,60	110,00	11,59	0,86	39
Co	3,25	4,88	2,88	6,06	1,36	1,50	1
As	19,25	20,55	12,80	29,60	6,96	1,07	1,6
Ag	0,09	0,16	0,09	0,17	0,04	1,79	0,38

Таблица 10. Среднее медианное, минимальное и максимальное значения концентрации, стандартное отклонение, коэффициенты накопления/рассеяния микроэлементов в сердобольском граните и кларковые значения в гранитах (*продолжение*).

Элемент	Среднее (n=12), г/т		Минимум, г/т	Максимум, г/т	σ	Коэффициент накопления/рассеяния	Кларк в гранитах (Интерпретация, 2001)
	Неизменный гранит	Корка					
Bi	0,24	0,23	0,18	0,26	0,03	0,96	0,1
Cu	7,73	9,31	5,05	12,50	2,79	1,20	10
Pb	53,95	29,03	8,90	92,60	31,93	0,54	19
Sb	0,16	0,14	0,10	0,20	0,04	0,84	0,2
Se	1,73	2,86	1,65	3,37	0,75	1,65	0,7
La	52,50	85,90	50,60	96,00	21,82	1,64	48
Ce	81,69	99,88	79,74	104,40	10,02	1,22	72
Y	32,10	56,60	25,80	75,80	21,06	1,76	50
Sc	4,05	6,10	3,56	8,02	1,98	1,51	6,5
Be	0,57	1,19	0,21	1,29	0,41	2,08	3,6
Zr	501,50	595,75	468,00	719,00	104,88	1,19	180
W	2,51	2,78	1,28	4,50	1,22	1,10	2,2

Для построения петрогенетических диаграмм часто используют наиболее подвижные крупноионные литофильные элементы – Cs, Rb, K, Ba, Sr, Eu (Интерпретация, 2001). На рис. 52 приведена петрогенетическая диаграмма Ba-Rb. Ba изоморфно замещает Ca в плагиоклазах, а Rb – замещает K в структуре калиевого полевого шпата, в меньшей степени биотита. Таким образом, расположение точек на диаграмме напрямую зависит от соотношения минералов в граните. Видно, что точки, соответствующие сердобольскому граниту, занимают поле выше и правее точек гранита рапакиви, что говорит о более высоких концентрациях рассматриваемых элементов в сердобольском граните. В целом, оба гранита относительно обогащены Rb (в калиевом полевоом шпате) или обеднены Ba в плагиоклазах).

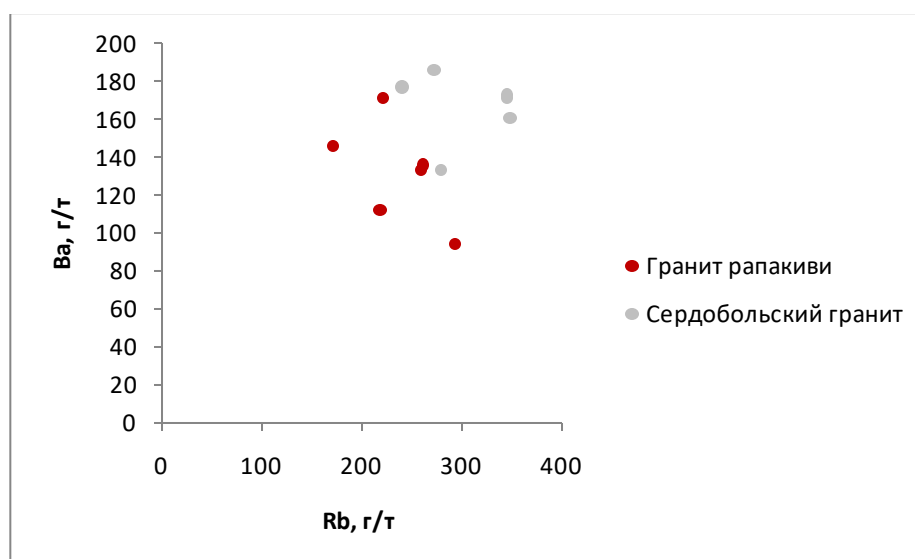


Рис. 52. Петрогенетическая диаграмма Ba-Rb.

На рис. 53 приведена бинарная диаграмма в координатах Rb-Sr. По аналогии, Rb входит в калиевый полевой шпат, а Sr – в плагиоклаз.

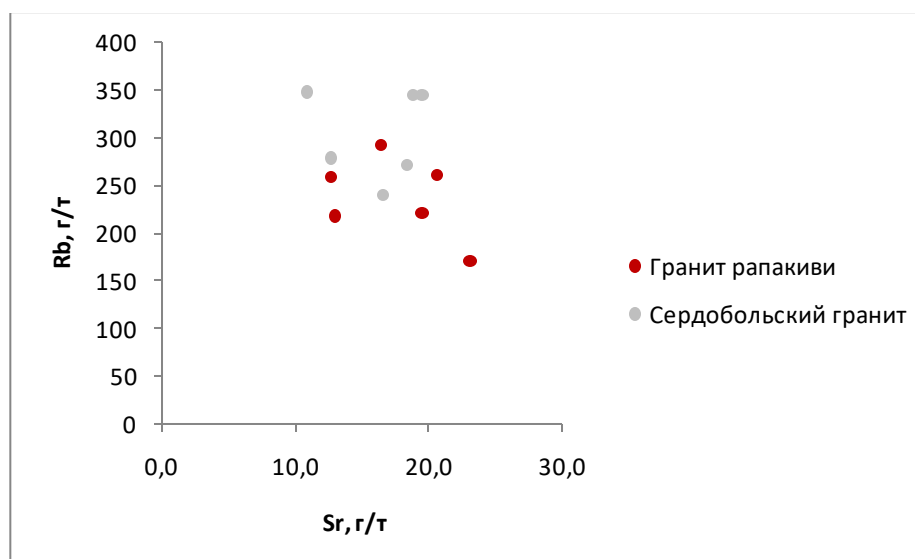


Рис. 53. Петрогенетическая диаграмма Rb-Sr.

4.3. Модельные эксперименты динамики выветривания гранита

Выветривание – длительный процесс, однако, в рамках написания магистерской работы мы не имеем столько времени для наблюдения за ходом его течения. Поэтому для скорейшего получения результатов был проделан модельный эксперимент динамики выветривания гранита рапакиви и сердобольского гранита. Исследования направлены на подтверждение возможности вымывания химических элементов из гранита водой.

Для эксперимента был отобран раздробленный и истертый до состояния «аналитической пудры» мелкодисперсный материал. Отобранные аликвоты водных вытяжек гранита рапакиви и сердобольского гранита были залиты бидистиллированной водой и помещены в водный термостат-шейкер. Температура и давление на протяжении всего эксперимента поддерживались постоянными. В термостате пробы непрерывно встряхивались, что способствовало увеличению площади соприкасающейся поверхности, а значит и скорости выхода химических элементов. Через определенные промежутки времени – 1 ч, 6 ч, 7 суток, 14 суток, 21 сутки, 28 суток, 35 суток и 49 суток, проводились измерения рН растворов и размера частиц. Значения водородного показателя (рН) приведены в таблице 11, график зависимости рН от времени – на рис. 54, значения размера частиц – в таблице 12, график зависимости размера частиц от времени – на рис. 55. Исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ.

Таблица 11. Измерение рН в отобранных аликвотах водных вытяжек мелкодисперсных порошков гранита, находящихся в водном термостате-шейкере при непрерывном встряхивании в течение 49 суток.

Номер образца		Значения рН	
		Гранит рапакиви	Сердобольский гранит
Время	1 час	5,45	5,57
	6 часов	5,77	5,65
	7 суток	4,90	5,95
	14 суток	6,97	6,68
	21 суток	7,36	7,02
	28 суток	7,52	7,16
	35 суток	8,66	7,11
	49 суток	7,66	7,33

Как видно из таблицы 11 и рис. 52 рН растворов для 2-ух видов гранита изменяется скачкообразно, имея общую тенденцию к увеличению рН и повышению щелочности, что лучше прослеживается для сердобольского гранита.

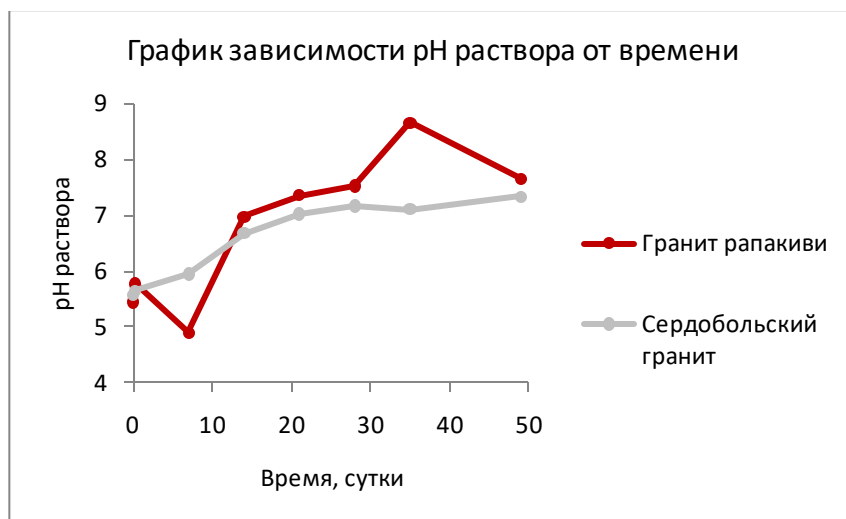


Рис. 54. График зависимости pH раствора от времени.

Согласно таблице 12 и рис. 55 размер частиц в отобранных аликвотах водных вытяжек мелкодисперсных порошков гранита рапакиви, находящихся в водном термостате-шейкере при непрерывном встряхивании, плавно уменьшается с незначительным положительным пиком, то есть увеличением размера частиц, на 21 сутки. Распределение размера частиц сердобольского гранита немного сложнее: на 21-е сутки наблюдается резкое увеличение размера частиц почти в 2 раза, однако, на 28-е сутки размер частиц возвращается к зафиксированному на 14-е сутки значению.

Таблица 12. Измерение размера частиц в отобранных аликвотах водных вытяжек мелкодисперсных порошков гранита, находящихся в водном термостате-шейкере при непрерывном встряхивании в течение 49 суток.

Номер образца		Значения размера частиц, нм	
		Гранит рапакиви	Сердобольский гранит
Время	1 час	171,3	146,2
	6 часов	165,4	134,6
	7 суток	151,7	98,2
	14 суток	136,8	318,4
	21 суток	169,3	675,2
	28 суток	135,7	348,9
	35 суток	139,5	180,8
	49 суток	124,9	243,8

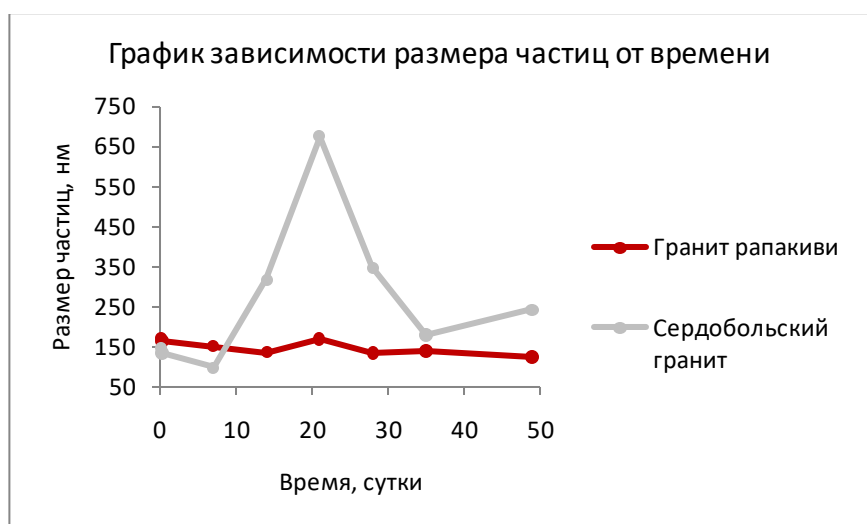


Рис. 55. График зависимости размера частиц от времени.

Главной частью эксперимента стал отбор аликвот водных вытяжек порошков гранита рапакиви и сердобольского гранита из термостата-шейкера в те же временные интервалы, когда производился замер pH растворов и размера частиц. Отобранные растворы были отправлены на ICP-MS анализ для определения содержаний части петрогенных оксидов и микрокомпонентов в центральной лаборатории ВСЕГЕИ. Чувствительность анализа относительно содержаний порообразующих элементов приведена в таблице 13, значения для микрокомпонентов - в таблице 14. Полученные по результатам измерения данные о концентрации петрогенных элементов в граните рапакиви приведены в таблице 15, в сердобольском граните – таблица 16.

Таблица 13. Чувствительность ICP-MS анализа петрогенных элементов, мг/л.

Элемент	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
Чувствительность	0,01	0,02	0,002	1,00	1	1,0	5

Таблица 14. Чувствительность ICP-MS анализа микроэлементов, мг/л.

Элемент	Чувствительность	Элемент	Чувствительность
Li	0,01	Sr	0,01
Sc	0,001	Cs	0,001
V	0,0001	Ba	0,05
Cu	0,01	Y	0,0002
Zn	0,01	La	0,0005
Mo	0,001	Ce	0,001
Pb	0,0002	Th	0,0003
Rb	0,005	U	0,0001

Таблица 15. Содержание петрогенных элементов в отобранных аликвотах водных вытяжек мелкодисперсных порошков гранита рапакиви, находящихся в водном термостате-шейкере при непрерывном встряхивании в течение 49 суток, мг/л.

Элемент/ время	1 час	6 час	7 суток	14 суток	21 суток	28 суток	35суток	49 суток
Al	0,11	0,52	0,33	0,21	0,23	0,14	0,11	0,09
Fe	0,06	0,28	0,18	0,11	0,23	0,13	0,11	0,10
Mn	0,009	0,012	0,012	0,013	0,014	0,011	0,012	0,012
Mg	1,10	0,91	0,73	0,99	1,02	1,04	1,10	1,06
Ca	3,9	3,3	2,8	3,5	3,7	3,7	3,7	3,6
Na	23	20	16	16	17	15	16	16
K	60	12	14	14	14	22	22	23

Таблица 16. Содержание петрогенных элементов в отобранных аликвотах водных вытяжек мелкодисперсных порошков сердобольского гранита, находящихся в водном термостате-шейкере при непрерывном встряхивании в течение 49 суток, мг/л.

Элемент/ время	1 час	6 час	7 суток	14 суток	21 суток	28 суток	35суток	49 суток
Al	0,09	0,22	0,13	0,11	0,13	0,11	0,09	0,07
Fe	0,04	0,16	0,10	0,12	0,18	0,07	0,09	0,08
Mn	0,006	0,008	0,006	0,006	0,007	0,008	0,007	0,008
Mg	0,99	0,71	0,75	0,79	0,91	0,91	0,81	0,81
Ca	2,9	2,3	2,8	2,5	2,7	2,7	2,7	2,9
Na	11	11	10	11	13	13	12	13
K	40	10	16	12	13	20	20	20

Значения содержаний микрокомпонентов в граните рапакиви приведены в таблице 17, в сердобольском граните – таблица 18.

Таблица 17. Содержание микроэлементов в отобранных аликвотах водных вытяжек мелкодисперсных порошков гранита рапакиви, находящихся в водном термостате-шейкере при непрерывном встряхивании в течение 49 суток, мг/л.

Элемент/время	1 час	6 час	7 суток	14 суток	21 суток	28 суток	35суток	49 суток
Li	0,10	0,05	0,02	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04
Sc	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002
V	0,0003	0,0003	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0005	0,0005
Ni	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001
Cu	0,005	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
Zn	0,003	0,002	0,005	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
Mo	0,002	0,002	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
Pb	0,0003	0,0007	0,0004	0,0006	0,0008	0,0005	0,0005	0,0004
Rb	0,010	0,012	0,019	0,022	0,026	0,026	0,026	0,027
Sr	0,020	0,019	0,014	0,019	0,021	0,020	0,019	0,019
Cs	0,006	0,002	0,001	0,002	0,003	0,003	0,003	0,002
Ba	0,14	0,20	0,19	0,25	0,27	0,25	0,24	0,17
Y	0,0005	0,0015	0,0001	0,0011	0,0019	0,0009	0,0009	0,0006
La	0,0004	0,0018	0,0012	0,0010	0,0021	0,0018	0,0011	0,0010
Ce	0,001	0,006	0,003	0,007	0,008	0,004	0,003	0,002
Th	0,0007	0,0032	0,0014	0,0012	0,0018	0,0009	0,0008	0,0007
U	0,0003	0,0004	0,0005	0,0005	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002

Таблица 18. Содержание микроэлементов в отобранных аликвотах водных вытяжек мелкодисперсных порошков сердобольского гранита, находящихся в водном термостате-шейкере при непрерывном встряхивании в течение 49 суток, мг/л.

Элемент/время	1 час	6 час	7 суток	14 суток	21 суток	28 суток	35суток	49 суток
Li	0,07	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Sc	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
V	0,0001	0,0001	0,0002	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003
Ni	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001
Cu	0,007	0,004	0,006	0,004	0,004	0,005	0,006	0,006
Zn	0,004	0,004	0,007	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002
Mo	0,003	0,003	0,006	0,005	0,005	0,004	0,005	0,005
Pb	0,0004	0,0009	0,0005	0,0007	0,0009	0,0006	0,0005	0,0005
Rb	0,008	0,010	0,018	0,022	0,026	0,027	0,027	0,029
Sr	0,017	0,018	0,021	0,019	0,022	0,019	0,018	0,018
Cs	0,003	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002
Ba	0,15	0,19	0,28	0,23	0,24	0,24	0,20	0,19
Y	0,0003	0,0005	0,0005	0,0005	0,0007	0,0007	0,0008	0,0007
La	0,0007	0,0009	0,0019	0,0016	0,0050	0,0022	0,0014	0,0014
Ce	0,002	0,007	0,007	0,008	0,010	0,004	0,004	0,005
Th	0,0004	0,0012	0,0006	0,0010	0,0013	0,0007	0,0005	0,0004
U	0,0001	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003	0,0002	0,0001	0,0001

В зависимости от особенностей поведения в ходе эксперимента, все химические элементы были разделены на группы. Для каждой группы элементов были построены графики, отражающие изменение концентрации элемента в водной вытяжке гранита рапакиви и сердобольского гранита в определенный момент времени. Построенные графики приведены на рис. 56-62. По горизонтальной оси отложено время в сутках, по вертикальной – концентрация химического элемента в мг/л. Таким образом, каждая выделенная группа химических элементов характеризуется сходным поведением в конкретные периоды времени, но отличается по этим же параметрам от других групп.

Концентрации Na, Li, Cs в водных вытяжках гранита рапакиви и сердобольского гранита резко падают в первые 6 ч эксперимента и продолжают уменьшаться с пиком на 7-ые сутки, после чего наблюдается плавный рост, снижение (и снова рост и снижение) содержаний этих элементов (рис. 56). Количество K, Rb, Sc, V в водных вытяжках изменяется неравномерно, имея общий тренд к увеличению содержаний элементов в растворе для 2-ух видов гранита (рис. 57). Концентрации Al и Fe резко возрастают в первые 6 ч, после чего изменяются неравномерно с отрицательным пиком на 7-14-ые сутки и положительным – на 21-ые (рис. 58). Содержания Mn, Y, La, Ce, Pb и Th в водных вытяжках гранитов изменяются похожим образом: стремительно возрастают в первые 6 ч (7 суток), уменьшаются до 7-14-и суток, возрастают до 21-ых суток и снова падают (рис. 59). Для Ca, Mg, Ba и Sr наблюдается тенденция к снижению концентраций элементов в растворе гранита рапакиви до 7-и суток, после чего наступает плавный рост с возможным последующим снижением содержаний указанных элементов; в вытяжках сердобольского гранита наблюдается пик концентраций Ca, Mg, Ba и Sr на 7-ые сутки, затем снижение и повторный пик содержаний элементов на 21-28-ые сутки (рис. 60). Количество Zn и Cu в водной вытяжке гранита рапакиви изменяется в разной степени: для Zn фиксируется положительный пик на 7-ые сутки, содержание Cu плавно возрастает на протяжении 49-и суток; в растворе сердобольского гранита – концентрации элементов резко возрастают на 7-ые сутки, затем так же стремительно падают до 14-и суток и плавно увеличиваются (рис. 61). Содержание Mo и U в водной вытяжке гранита рапакиви увеличивается, снижается (и снова увеличивается для Mo), в растворе сердобольского гранита – изменяется неравномерно с 2-мя положительными пиками на 7-ые и 21-ые сутки (рис. 62). В целом, концентрации большинства элементов в водных вытяжках гранита рапакиви выше, чем в растворах сердобольского гранита, что объясняется особенностями минерального состава пород. Исключение составляют La, Ce, Pb, Sr, Zn, Cu и Mo, содержания которых в сердобольском граните больше, чем в граните рапакиви, или элементы входят в состав других минералов по сравнению с гранитом рапакиви.

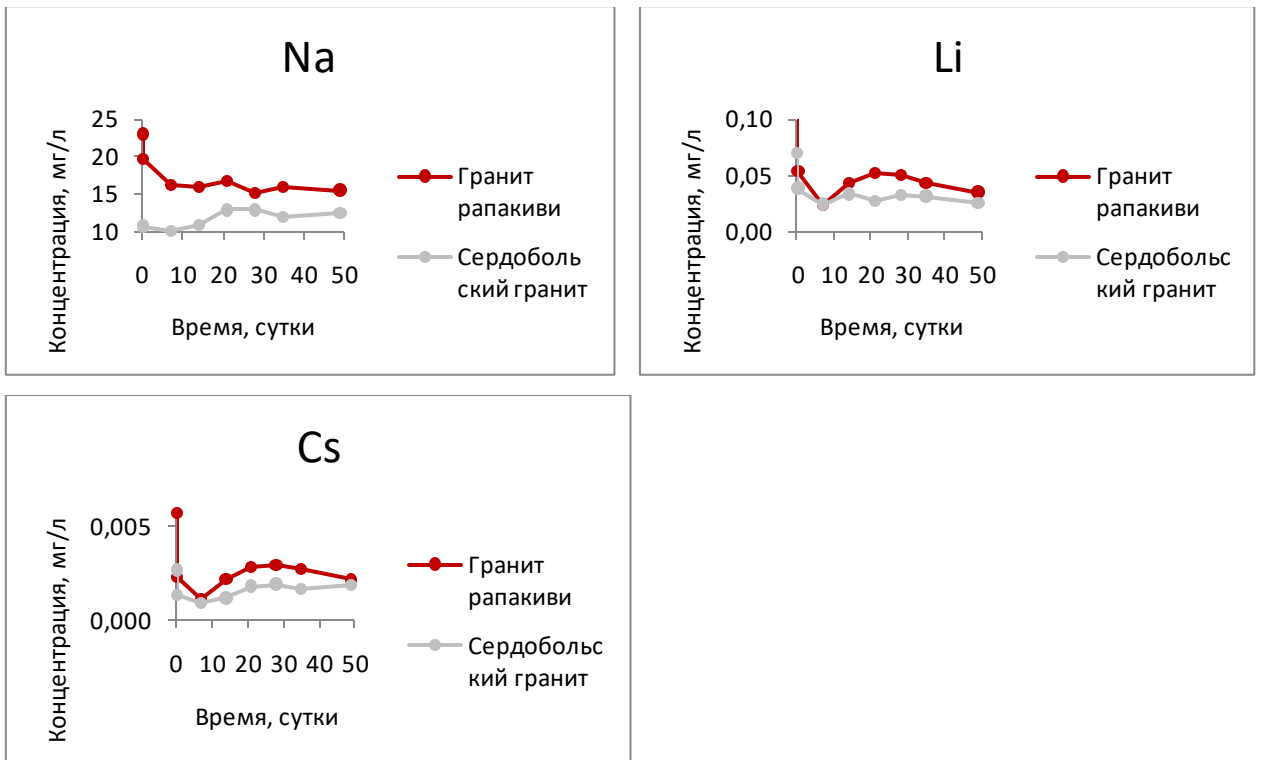


Рис. 56. Изменение содержаний Na, Li, Cs в водных вытяжках гранита, находящегося в термостате-шейкере на протяжении 49 суток.

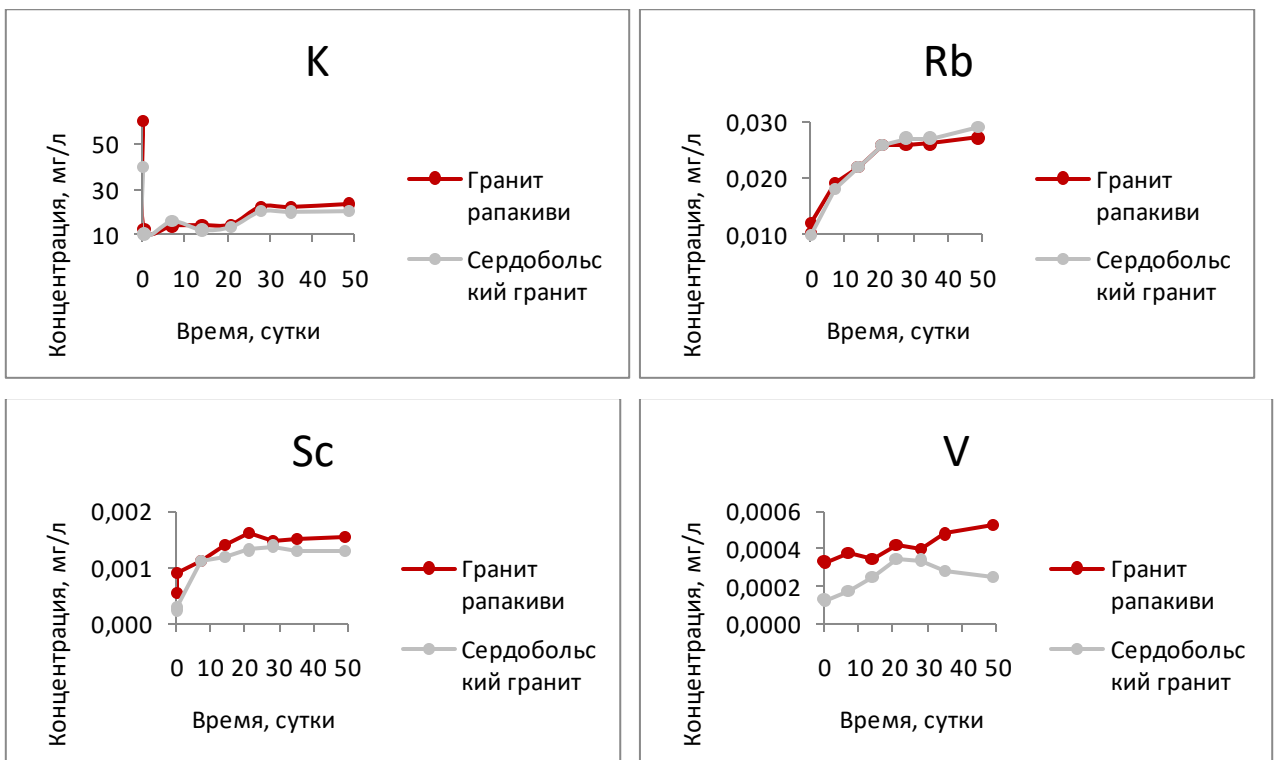


Рис. 57. Изменение содержаний K, Rb, Sc, V в водных вытяжках гранита, находящегося в термостате-шейкере на протяжении 49 суток.

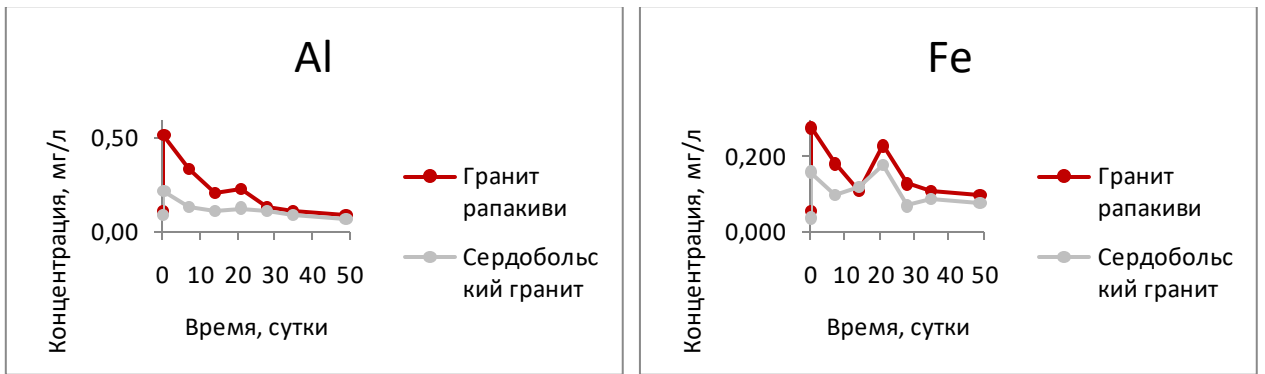


Рис.58. Изменение содержаний Al и Fe в водных вытяжках гранита, находящегося в термостате-шейкере на протяжении 49 суток.

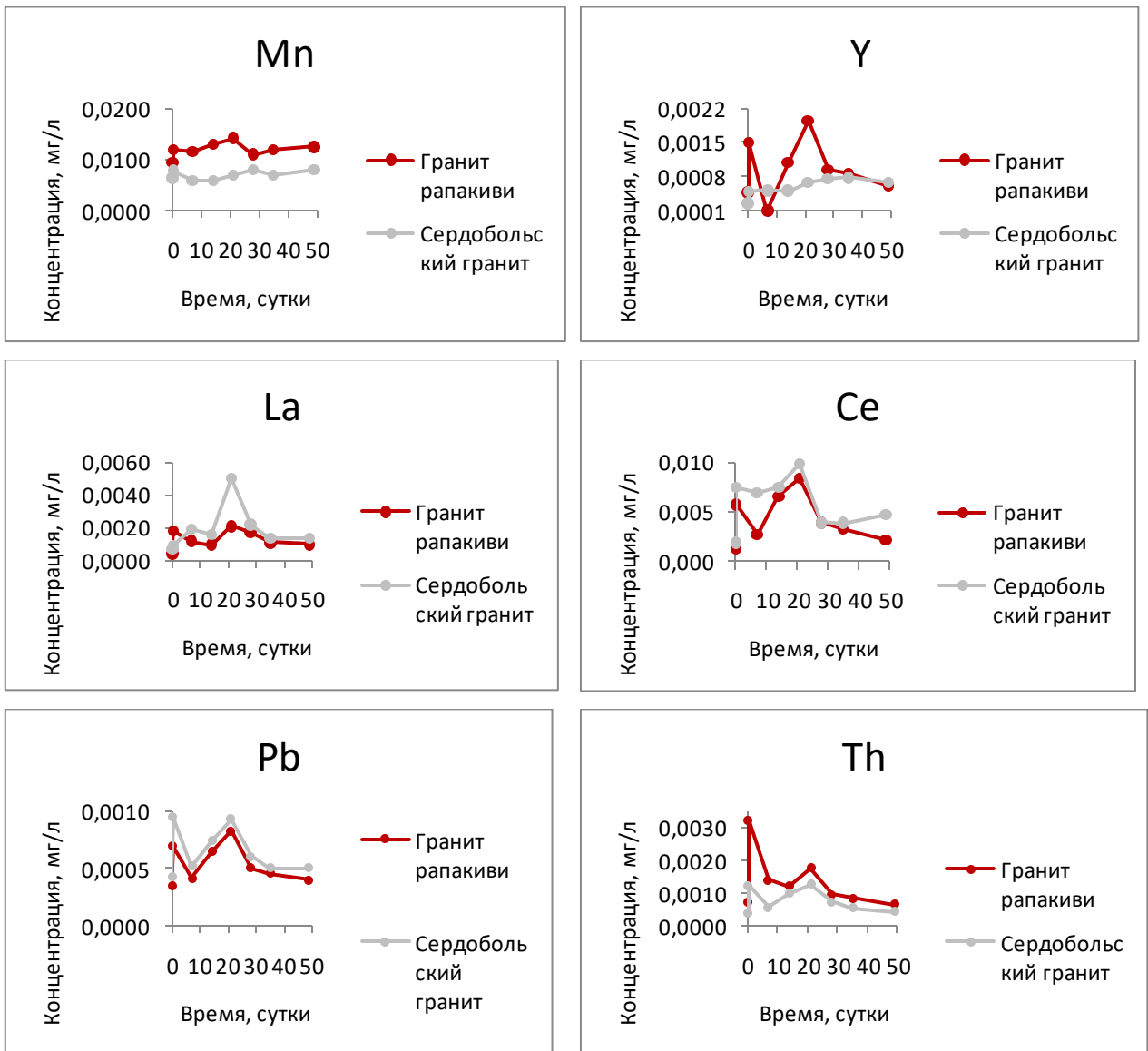


Рис. 59. Изменение содержаний Mn, Y, La, Ce, Pb, Th в водных вытяжках гранита, находящегося в термостате-шейкере на протяжении 49 суток.

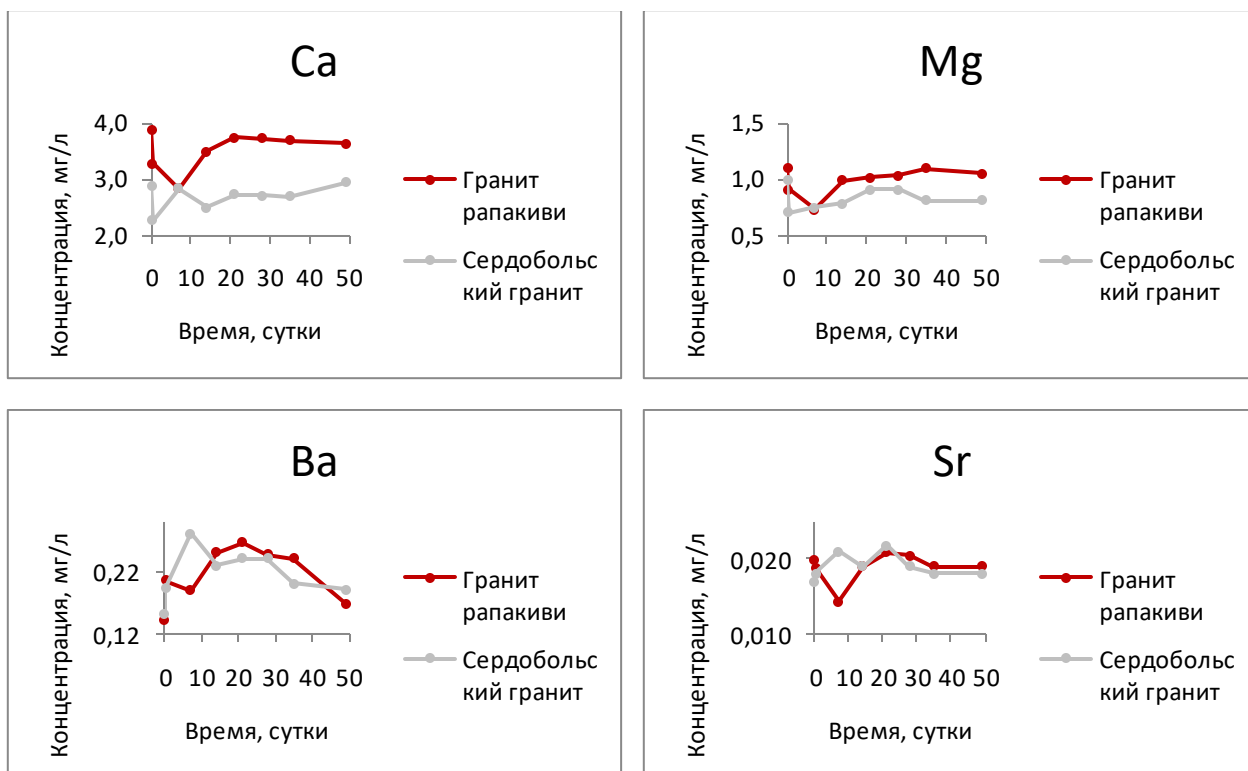


Рис. 60. Изменение содержаний Ca, Mg, Ba, Sr в водных вытяжках гранита, находящегося в термостате-шейкере на протяжении 49 суток.

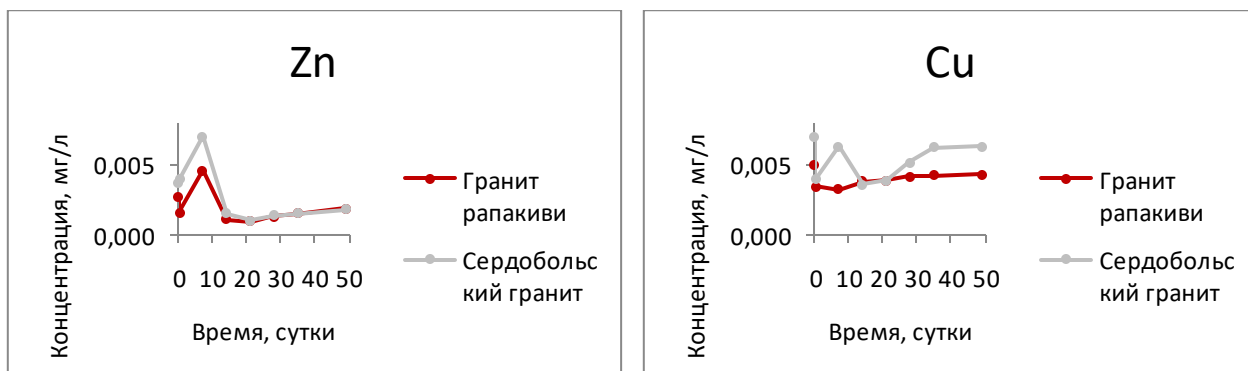


Рис. 61. Изменение содержаний Zn, Cu в водных вытяжках гранита, находящегося в термостате-шейкере на протяжении 49 суток.

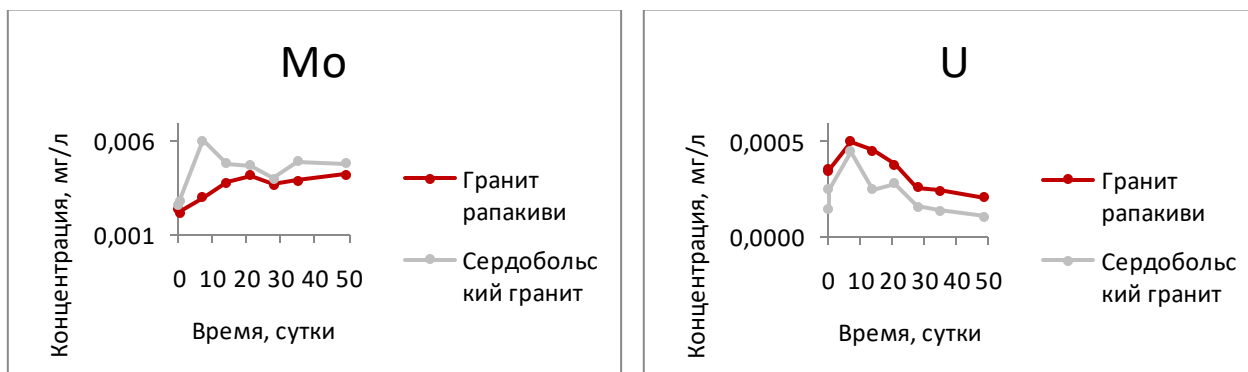


Рис. 62. Изменение содержаний Mo, U в водных вытяжках гранита, находящегося в термостате-шейкере на протяжении 49 суток.

После завершения эксперимента по растворимости были проанализированы сухие остатки мелкодисперсных порошков гранита рапакиви и сердобольского гранита, которые находились в водном термостате-шейкере при непрерывном встряхивании в течение 49 суток. В ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» был выполнен рентгено-фазовый анализ 2-ух видов гранита.

Качественный анализ гранита рапакиви, показал, что порода имеет следующий минеральный состав: кварц, микроклин, ферроактинолит, альбит, мусковит и кальцит. Формулы минералов приведены в таблице 19.

Таблица 19. Результаты качественного рентгено-фазового анализа сухого остатка гранита рапакиви.

Фаза	Формула
Quartz, syn	SiO_2
Microcline	$(\text{K}_{0.904} \text{Na}_{0.085})(\text{Al}_{0.95} \text{Si}_{3.05} \text{O}_8)$
Ferro-actinolite	$\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Albite	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
Muscovite-2M1	$\text{KA}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Calcite	CaCO_3

Минеральный состав сухого остатка сердобольского гранита отличается от гранита рапакиви и представлен следующими минералами: кварц, микроклин, биотит и олигоклаз (таблица 20).

Таблица 20. Результаты качественного рентгено-фазового анализа сухого остатка сердобольского гранита.

Фаза	Формула
Quartz	SiO_2
Microcline	$(\text{K}_{0.95} \text{Na}_{0.5})\text{AlSi}_3\text{O}_8$
Biotite	$\text{KFeMg}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Albite, calcian	$(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.16})\text{Al}_{1.16}\text{Si}_{2.84}\text{O}_8$

Количество минеральных видов, оставшихся после выхода наиболее подвижных химических элементов, в граните рапакиви больше, чем в сердобольском граните. Кварц и микроклин входят в состав обеих разновидностей гранита. Плаггиоклаз в граните рапакиви более кислый – альбит, чем в сердобольском граните – олигоклаз. Гранит рапакиви также содержит амфибол – ферроактинолит, и кальцит, являющийся характерным продуктом выветривания гранита.

Глава 5. Биологическое выветривание гранита

Биообрастание – это развитие живых организмов (микроорганизмов, грибов, растений и животных) на твердом субстрате, в нашем случае - граните. Термин часто заменяют словосочетанием «биологическая колонизация». В условиях городской среды Санкт-Петербурга каменные сооружения часто покрываются биопленками, цвет которых зависит от доминирования определенных групп организмов (Биологическое выветривание, 2015). Взаимодействие живых организмов с гранитом можно рассматривать как биокосную систему.

Биообрастание может иметь различную длительность и сопровождаться постепенным разрушением породы. Под биодеструкцией понимают разрушение пород и материалов, связанное с деятельностью живых организмов. Воздействие организмов на гранит приводит к изменению его свойств и частичной или полной деструкции материала. Деструкция носит повсеместный характер: ей подвержены все сооружения из природного камня (Биологическое выветривание, 2015).

Характеристика основных групп микроорганизмов – деструкторов гранита, приведена ранее в главе 2.2. Разрушение природного камня в городской среде. Развитие живых организмов делает процесс выветривания более быстрым и интенсивным, что приводит к осыпанию поверхности породы, формированию неровностей и углублений (рис. 63) на граните. Биологическое выветривание, как уже говорилось, также может проявляться в появлении пятен на поверхности породы.

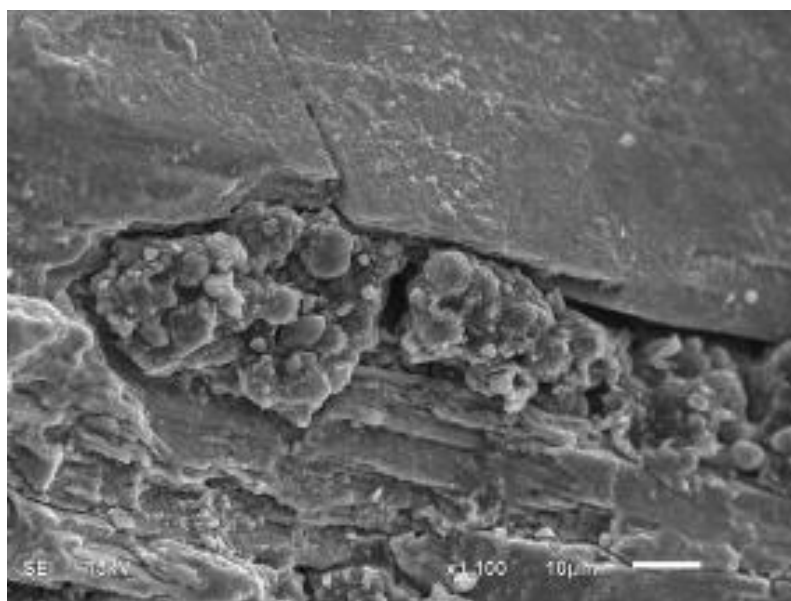


Рис. 63. Грибная микроколлония в углубление на поверхности гранита (Панова, Власов, 2015).

5.1. Результаты конфокальной микроскопии

Одним из методов изучения биокосных взаимодействий между микроорганизмами и гранитом, на поверхности которого они развиваются, является конфокальная микроскопия. Конфокальная микроскопия - разновидность оптической микроскопии, позволяющая получать более четкие и контрастные изображения по сравнению с традиционными методами. Это связано с тем, что в каждый момент времени происходит регистрация одной точки исследуемого объекта и свет фокусируется не на весь объект, а на конкретную точку (Webb, 1996). Метод редко используется в геологии, но является эффективным при решении ряда специфических задач на стыке геологии и биологии, к которым, в том числе, относится изучение степени биологического выветривания гранита.

Основной принцип конфокальной микроскопии - сканирование поверхности изучаемого объекта одним или несколькими пучками света (лазером), после чего происходит фокусировка интересующей нас части объективом и последующее сканирование с управлением через компьютер. Световые лучи от образца регистрируются через диафрагму фотоэлектронным умножителем, который, в свою очередь, преобразует поступающие сигналы в изображение (https://stormoff.ru/mediacenter/articles/article_98).

Результаты исследования представлены в виде изображений высокого разрешения, называемых оптическими срезами. Изображения визуализируются в трех цветах – красный, синий, зеленый (RGB). По результатам изучения образцов гранита рапакиви и сердобольского гранита методом конфокальной микроскопии были получены снимки неизменных частей, отпиленных на расстоянии 3-5 мм вглубь параллельно поверхности, и фото выветрелых фрагментов пород, подверженных биологической деструкции. Полученные изображения представлены на рис. 64-65. Исследования выполнены в ресурсном центре микроскопии и микроанализа СПбГУ на конфокальном лазерном микроскопе Leica TCS SPE.

Левые фото на рис. 64 и 65 отражают неизменные части гранита, правые - подверженные биологическому выветриванию фрагменты пород. Видно, что полученные для гранита рапакиви изображения почти полностью черные. Это значит, что количество органической составляющей в них невелико. Сердобольский гранит сильнее заселен микроорганизмами, которые флуоресцируют в разных цветах. Это можно объяснить тем, что длительность и интенсивность выветривания образцов сердобольского гранита оказалась больше аналогичных показателей образцов гранита рапакиви.

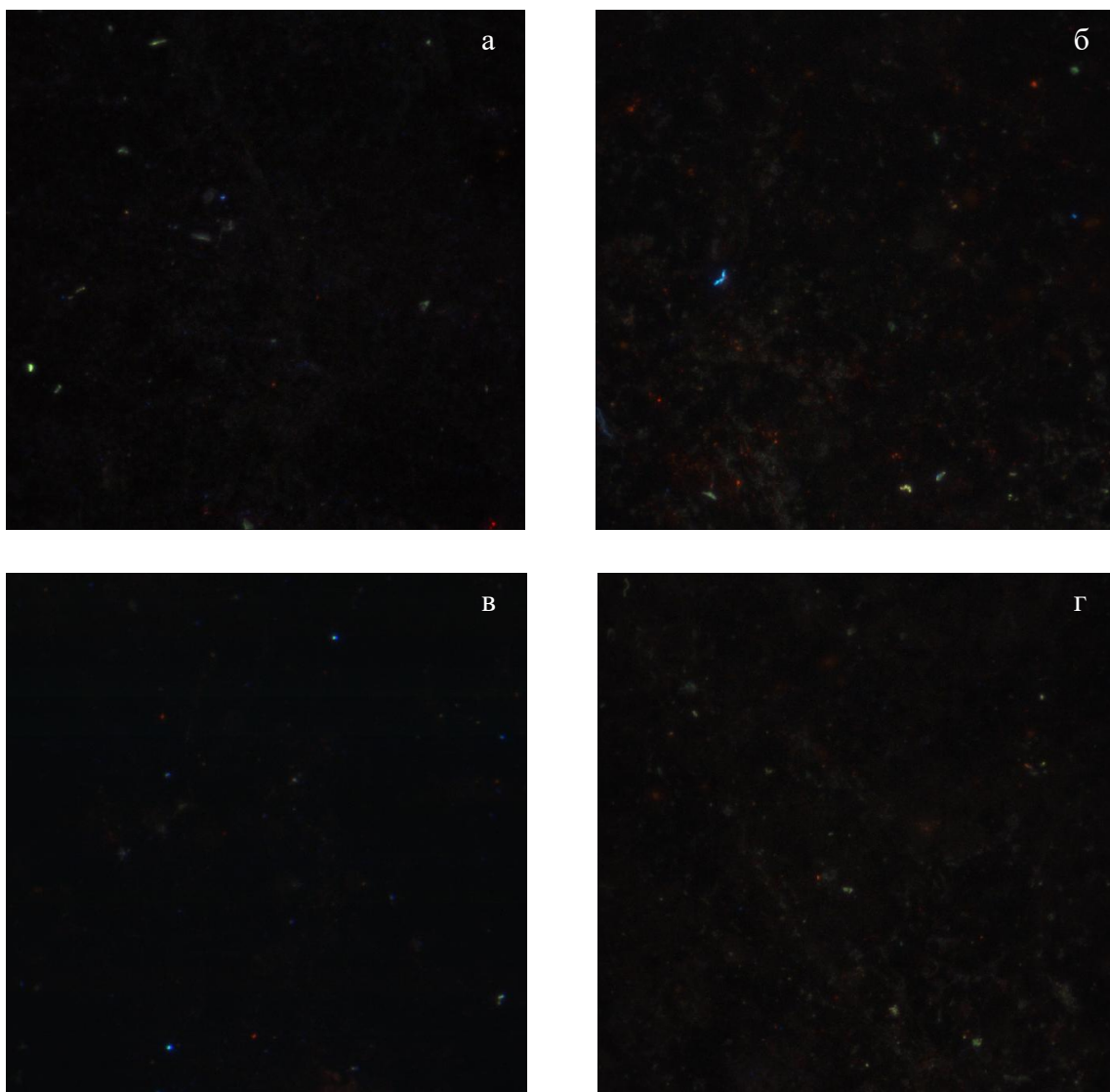


Рис. 64. Фото гранита рапакиви, полученные с помощью конфокального лазерного микроскопа, где а, в - неизменная часть породы, г, д - поверхность, подверженная биологическому разрушению.

В целом, для гранита рапакиви и сердобольского гранита соблюдается закономерность: количество органики в неизменных частях меньше, чем на подверженных выветриванию фрагментах. Как уже говорилось, микроорганизмы поселяются в углублениях и неровностях на поверхности камня, так как там создаются наиболее благоприятные условия для жизни. Отдельные микроорганизмы проникают вглубь породы по небольшим трещинам (рис. 65в).

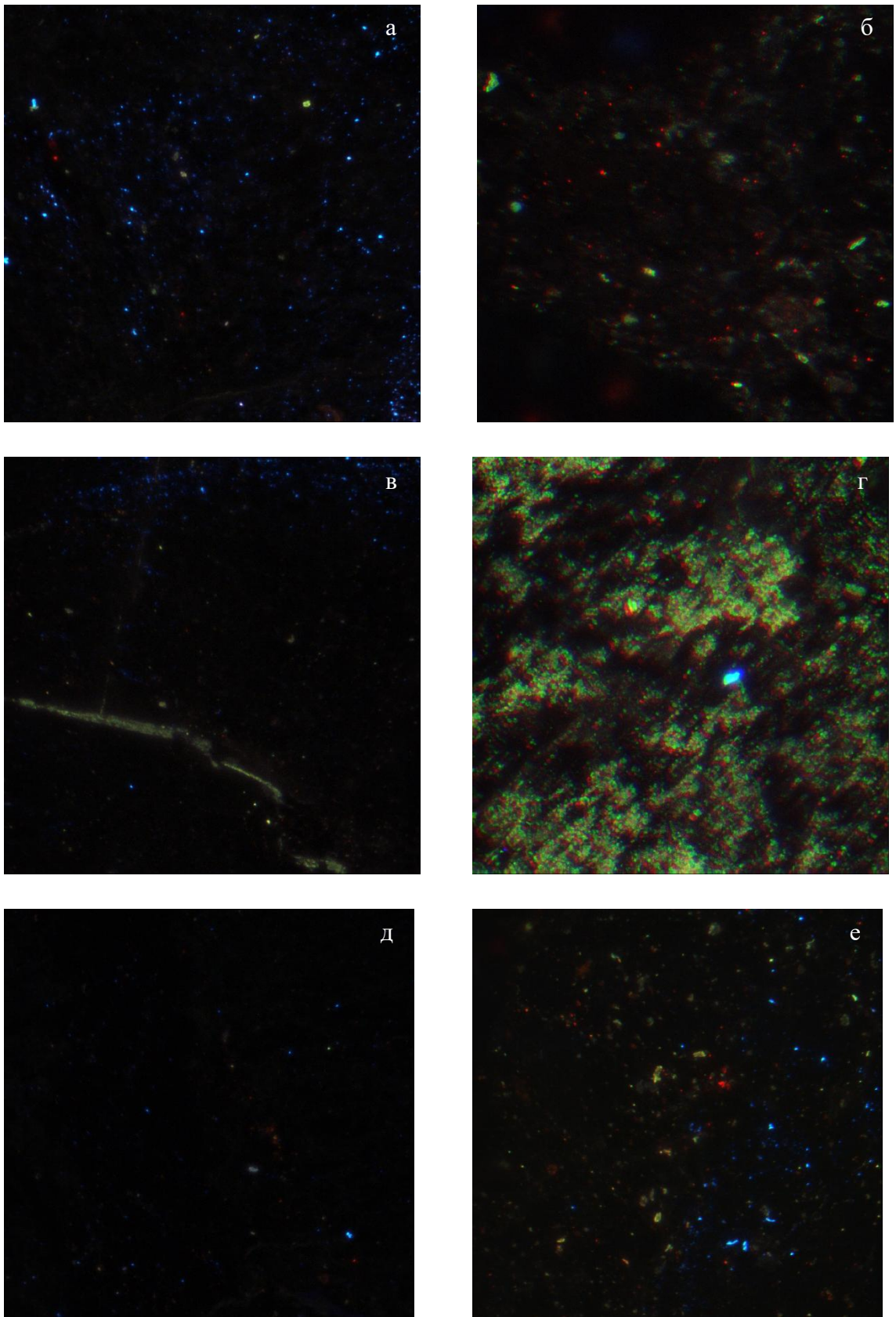


Рис. 65. Фото сердобольского гранита, полученные с помощью конфокального лазерного микроскопа, где а, в, д - неизменная часть породы, б, г, е - поверхность, подверженная биологическому разрушению.

На рис. 65г видна целая колония микроорганизмов, формирующих биопленку. Можно предположить, что так как биопленка на рис. 63г желтого цвета, то она состоит из одной разновидности биоты, которая, как видно на рис. 63в проникает вглубь камня по трещине. Для сердобольского гранита характерно доминирование желтых и красных цветов флуоресценции на поверхности и синих – в неизменных фрагментах породы.

5.2. Виды микроорганизмов на поверхности гранита

Для изучения особенностей биологического выветривания гранита рапакиви и сердобольского гранита были отобраны образцы с признаками биологического повреждения. Особое внимание обращалось на структуру гранита, наличие небольших трещин, углублений, неровностей на поверхности, которые являются благоприятным местом для развития микроорганизмов (Биологическое выветривание, 2015). С помощью бинокулярного микроскопа оценивалась встречаемость биологических видов, их локализация и степень разрушения поверхности гранита, что необходимо для выбора рационального метода изоляции микроорганизмов из анализируемых пород.

Для определения конкретных видов микроорганизмов в биопленках на поверхности гранита использовали традиционные методы микологии и микробиологии. Существует несколько способов выделения микромицетов в чистую культуру из образцов гранита, подверженного биологическому выветриванию: рассев небольших фрагментов породы на поверхность питательной среды, метод смыва с поверхности гранита и посев на питательную среду, метод селективной изоляции грибов с поверхности камня на питательную среду с помощью инъекционной иглы (Биологическое выветривание, 2015).

После выделения микроорганизмов в чистую культуру проводится их идентификация. При определении разновидностей микромицетов чистые культуры инкубировали в термостате в течение 2-3 недель при температуре 25⁰С до получения спороношения. Идентификация колоний методом оптической микроскопии осуществлялась в ресурсном центре микроскопии и микроанализа СПбГУ. Полученные результаты микологического исследования приведены в таблице 21.

Таблица 21. Видовой состав и встречаемость микромицетов в образцах поврежденного гранита Санкт-Петербурга.

Виды микромицетов	Встречаемость, %	
	Гранит рапакиви	Сердобольский гранит
<i>Alternaria alternata</i> (Fr.) Keissl.	86.4	-
<i>Aspergillus fumigatus</i>	-	18,1
<i>Aspergillus niger</i> Tiegh.	18.2	21,2
<i>Aureobasidium pullulans</i> (de Bary) G. Arnaud	18.2	-
<i>Cladosporium cladosporioides</i> (Fresen.) G.A. de Vries	95.5	-
<i>Cladosporium herbarum</i> (Pers.) Link	22.7	-
<i>Cladosporium sphaerospermum</i> Penz.	4.5	-
<i>Coniosporium</i> sp.	59.1	-
<i>Epicoccum nigrum</i> Link	9.1	-
<i>Fusarium oxysporum</i> Schldl.	31.8	-
<i>Fusarium solani</i> (Mart.) Sacc.	9.1	-
<i>Fusarium</i> sp.	22.7	-
<i>Hormonema dematioides</i> Lagerb. & Melin	4.5	-
<i>Mucor hiemalis</i> Wehmer	13.6	9,9
<i>Mucor plumbeus</i> Bonord.	22.7	-
<i>Mucor racemosus</i> Fresen.	31.8	22,3
<i>Paecilomyces lilacinus</i> (Thom) Samson	4.5	-
<i>Paecilomyces variotii</i> Bainier	13.6	-
<i>Penicillium brevicompactum</i> Dierckx	22.7	9,8
<i>Penicillium citrinum</i> Thom	13.6	-
<i>Penicillium decumbens</i> Thom	4.5	-
<i>Penicillium herquei</i> Bainier & Sartory	9.1	-
<i>Penicillium jensenii</i>	-	12,3
<i>Penicillium purpurogenum</i> Stoll	9.1	-
<i>Phaeosclera</i> sp.	4.5	-
<i>Phoma herbarum</i> Westend.	4.5	-
<i>Rhizopus stolonifer</i> (Ehrenb.) Vuill.	4.5	-

Таблица 21. Видовой состав и встречаемость микромицетов в образцах поврежденного гранита Санкт-Петербурга (*продолжение*).

<i>Scytalidium lignicola</i> Pesante	36.4	-
<i>Trichoderma koningii</i> Oudem.	9.1	-
<i>Trichoderma viride</i> Pers.	27.3	-
<i>Ulocladium chartarum</i> (Preuss) E.G. Simmons	22.7	19,8
<i>Mycelia sterilia</i>	4.5	-

Количество видов микроорганизмов на граните рапакиви гораздо больше, чем на сердобольском граните. Это может быть связано с тем, что минеральный состав гранита рапакиви отличается большим разнообразием минералов, что создает условия для развития различных групп микроорганизмов. Также оказывает влияние структура камня: гранит рапакиви более крупнозернистый с овоидами калиевого полевого шпата, что вызывает его скорейшее разрушение, а значит и появление трещин, неровностей и углублений, которые являются убежищем для микроорганизмов. К микроорганизмам, которые встречаются на 2-ух видах гранита, относятся *Aspergillus niger*, *Mucor hiemalis*, *Mucor racemosus*, *Penicillium brevicompactum* и *Ulocladium chartarum*.

5.3. Содержание тяжелых металлов в водных вытяжках гранита с биопленками

Определение содержаний химических элементов методом инверсионной вольтамперометрии основано на окислении и последующем восстановлении вещества на поверхности электрода, что приводит к появлению пика силы тока, высота которого зависит от концентрации элемента. Метод используется при определении малых количеств металлов, характеризуется высокой чувствительностью и селективностью. С помощью метода анодной инверсионной вольтамперометрии могут быть определены металлы, которые можно электролитически выделить на углеродных электродах или на электродах из благородных металлов (Хенце, 2014).

В рамках написания магистерской работы был поставлен эксперимент методом инверсионной вольтамперометрии по изучению сорбции биопленок, покрывающих поверхность гранита рапакиви и сердобольского гранита в условиях Санкт-Петербурга. Исследования выполнены в «Лаборатории изучения миграционных форм экотоксикантов в окружающей среде» Санкт-Петербургского Федерального исследовательского центра Российской академии наук (СПб ФИЦ РАН).

Для проведения эксперимента были отобраны 4 пробы: образец неизмененного гранита рапакиви, часть его поверхности, заселенная микроорганизмами, образец неизмененного сердобольского гранита и фрагмент биопленки с поверхности камня. Все пробы были раздроблены для увеличения площади реагирующей поверхности и, как следствие, большей скорости выхода металлов. Отобранные пробы заливались дистиллированной водой в отношении 1:10 и отправлялись на 2 часа непрерывно встряхиваться на шейкере. После этого проводилось непосредственное измерение концентраций Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} в растворах при разных условиях среды: рН=2 за счет добавления азотной кислоты HNO_3 и рН=4,8 - за счет разбавления буферным раствором. Чувствительность метода в отношении перечисленных металлов составляет 1 мкг/л. Полученные результаты приведены в таблице 22.

Таблица 22. Значения содержаний тяжелых металлов в водных вытяжках гранита рапакиви и сердобольского гранита при разных значениях рН среды.

Элемент	Гранит рапакиви				Сердобольский гранит			
	Концентрация при рН=2, мкг/л		Концентрация при рН=4,8, мкг/л		Концентрация при рН=2, мкг/л		Концентрация при рН=4,8, мкг/л	
	неизм.	корка	неизм.	корка	неизм.	корка	неизм.	корка
Zn	2,76	4,29	6,75	4,74	9,93	8,46	7,20	10,70
Cd	-	-	0,80	1,49	-	1,68	1,65	1,30
Pb	2,06	2,27	5,35	6,35	3,95	3,74	4,67	6,03
Cu	0,60	4,14	1,64	3,78	1,20	2,09	1,09	1,89

Можно сделать вывод, что микроорганизмы, заселяющие поверхность различных видов гранита в условиях городской среды, в разной мере сорбируют токсичные металлы. Биопленка, покрывающая гранит рапакиви, при рН=2 сорбирует Zn и Cu; при рН=4,8 – немного Cd, Pb и Cu. Для сердобольского гранита ситуация другая: при рН=2 микроорганизмы незначительно поглощают Cd и Cu; при изменении рН на 4,8 биопленка, обрастающая сердобольский гранит, сорбирует Zn, Pb и в меньшей степени Cu.

Заключение

По результатам проведенных исследований была составлена сравнительная таблица, в которой приведены признаки, влияющие на интенсивность выветривания гранита рапакиви и сердобольского гранита (таблица 23).

Таблица 23. Критерии сравнения гранита рапакиви и сердобольского гранита относительно интенсивности их выветривания.

Критерий сравнения	Гранит рапакиви	Сердобольский гранит
Структура	Неравномернозернистая, средне/крупнозернистая	Равномернозернистая, мелко/среднезернистая
Физическое выветривание	Трещины по спайности, огрубление и неровности на поверхности, сколы	Огрубление и неровности на поверхности, сколы
Породообразующие минералы	50 % КПЩ, 15-20 % кварц, 10 % плагиоклаз (№ 17), 10-15 % биотит, 5-10 % роговая обманка и диопсид	25 % КПЩ, 25-30 % кварц, 25 % плагиоклаз (Ab и № 20), 20 % биотит и эгирин-авгит
Акцессорные минералы	1-2 %: циркон, апатит, титанит, рутил, ильменит, пирит, халькопирит, галенит, магнетит, минералы REE и Y (паризит, бритолит), торит, хлорит, кальцит	1-2 %: циркон, апатит, титанит, альмандин, флюорит, ильменит, пирит, халькопирит, гематит, ковеллин, халькозин, сфалерит, стибнит, молибдит, минералы REE (ксенотим, монацит, бритолит), торит, хлорит, кальцит
Макроэлементы	$K_H > 1$: Al, Ca, Na, S, (Si) $K_H < 1$: Ti, Fe, Mn, Mg, K, P	$K_H > 1$: Si, Na, K $K_H < 1$: Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, P, S, (Al)
Микроэлементы	$K_H > 1$: Sr, As, Cu, Sb, Pb, Ba, Bi, Zn, Be, Cd, Sc, Ag $K_H < 1$: La, Ce, Th, Se, Zr, U, Y, W, Mo, Rb, Co, V	$K_H > 1$: U, Th, Ag, Y, Se, La, Sc, Co, Ce, Mo, Cu, Zr, W, As $K_H < 1$: Pb, V, Sr, Rb, Sb, Zn, Cd, Ba, Bi

Таблица 23. Критерии сравнения гранита рапакиви и сердобольского гранита относительно интенсивности их выветривания (*продолжение*).

Критерий сравнения	Гранит рапакиви	Сердобольский гранит
Содержание х.э. в водных вытяжках	Выше, чем в сердобольском граните: Na, K, Li, Cs, Sc, V, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Ba, Y, Th, U	Выше, чем в граните рапакиви: La, Ce, Pb, Sr, Zn, Cu, Mo
Минеральный состав сухих остатков	Кварц, микроклин, альбит, ферроактинолит, мусковит, кальцит	Кварц, микроклин, олигоклаз, биотит
Виды микроорганизмов на поверхности гранита	26 видов	11 видов
Конфокальная микроскопия	Микроорганизмы заселяют поверхность гранита	Микроорганизмы заселяют поверхность гранита, проникая вглубь по отдельным трещинам
Тяжелые металлы в биопленках	Zn, Pb, Cu	Zn, Cd, Pb

Основываясь на данных, полученных в ходе исследований гранита рапакиви и сердобольского гранита, а также анализе сравнительной таблицы (таблица 23), можно сделать следующие выводы:

1. Гранит рапакиви при выветривании разрушается интенсивнее сердобольского гранита ввиду его крупнозернистой и неравномернозернистой структуры. На него в большей степени оказывают влияние физическое и биологическое выветривание.
2. Минеральный состав гранита рапакиви более разнообразен по количеству темноцветных и акцессорных минералов, а сердобольского гранита – по количеству сульфидов. На сердобольский гранит в большей степени оказывает влияние химическое выветривание. Интенсивность выветривания оценена по величине индексов химического выветривания. Для неизменного гранита рапакиви индекс CIW равен 74,87, для его корки - 73,77, для неизменного сердобольского гранита - 81,72, для выветрелой корки - 83,72.
3. При выветривании гранита рапакиви большинство элементов (17) легко вымываются и переходят в раствор; для сердобольского гранита к таким элементам относятся халькофильные (Pb, Zn, Cu) и литофильные элементы (La, Ce, Sr, Mo).

4. При биологическом выветривании на поверхности камня развиваются биопленки. В составе биопленки на граните рапакиви обнаружено 26 видов микроорганизмов, на поверхности сердобольского гранита – 11. Биопленки сорбируют тяжелые металлы: Zn, Cu, Cd, Pb.

Список литературы

1. Беляев А.М. Минералого-геохимическая специализация гранитов рапакиви Выборгского массива // Вестн.ЛГУ. — 1963. — Вып.1. — С.13-22.
2. Биологическое выветривание гранита в условиях Городской среды / Панова Е.Г. [и др.] // Междисциплинарный научный и прикладной журнал «Биосфера». — 2015. — Т. 7, № 1. — С. 61-79.
3. Борисов И.В. История горного дела Северного Приладожья (XVII в. - 1939 г.). — Сортавала, 2009.
4. Борисов И.В. Каменоломни о.Тулолансаари // Дорога горных промыслов. — Петрозаводск: Институт геологии Карельского научного центра РАН, 2014. — С. 216-235.
5. Борисов И.В. Сердобольский гранит острова Тулолансаари // LXXIII Герценовские чтения. Коллективная монография по материалам ежегодной международной научно-практической конференции; под ред. С.И. Богданова, Д.А. Субетто, А.Н. Параниной. — СПб.: Изд-во Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена. — 2020. — С. 385-389.
6. Булах А.Г. Каменное убранство Петербурга. Шедевры архитектурного и монументального искусства Северной столицы. Сер. Санкт-Петербургу – 300 лет. — СПб.: Центрполиграф, 2009. — 320 с.
7. Булах А.Г., Абакумова Н.Б. Каменное убранство центра Ленинграда. — Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1987. — 198 с.
8. Булах А.Г., Гавриленко В.В., Панова Е.Г. Гранит рапакиви в Санкт-Петербурге: архитектура и минералого-петрографические наблюдения // Вестник СПбГУ. Сер. 7. — 2016. — Вып. 3. — С. 40-53.
9. Великославинский Д.А. Проблема гранитов рапакиви. — М.: АОЗТ «Геоинформмарк», 1995. — 156 с.
10. Ветровая коррозия // Геологический словарь: [в 3 т.] / гл. ред. О. В. Петров. — 3-е изд., перераб. и доп. — СПб.: ВСЕГЕИ, 2010. — Т. 1. А — Й.
11. Власов А.Д. Геоэкологические факторы разрушения гранита-рапакиви и особенности его биообрастания в нарушенных экосистемах // Известия Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена. — СПб., 2012. — № 153-2. — С.39-46.
12. Ефремова С.В., Стафеев К.Г. Петрохимические методы исследования горных пород: Справочное пособие. – М.: Недра, 1985. — 511 с.

13. Интерпретация геохимических данных. Учеб. пособие / Е. В. Складов Е.В. [и др.] — М.: Интермет Инжиниринг, 2001. — 288 с.
14. Кадыров Р.И. Рентгеновская компьютерная томография в геологии. Учебно-методическое пособие – Казань: Изд-во Казанского (Приволжского) федерального университета, 2020 – 37 с.
15. Калмыков К.Б., Дмитриева Н.Е. Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный анализ неорганических материалов. Методическое пособие для студентов химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. — М.: Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова. — 2017. — 58 с.
16. Кузьминых Е.В. Возрождение каменного дела в России. — Mauritius: LAP Lambert Academic Publishing, 2019. — 156 с.
17. Кузьминых Е.В. Граниты месторождения «Возрождение» - уникальный материал для сохранения и приумножения архитектурного величия российских городов // Добыча, обработка и применение природного камня: сборник научных трудов Международной технической конференции; под ред. Г.Д. Першина. — Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2017. — С. 192-208.
18. Ларин А. М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. — СПб.: Наука, 2011. — 402 с.
19. Леонтьев О.К., Рычагов Г.И. Общая геоморфология: Учеб. для студ. геогр. спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1988. — 319 с.
20. Лукашев К.И., Лукашев В.К. Геохимия зоны гипергенеза. — Минск: Наука и техника, 1975. — 424 с.
21. Морозов М.В. Минералого-петрографические критерии идентификации «сердобольского гранита» // Геология и стратегические полезные ископаемые Кольского региона: Труды IX Всероссийской Ферсмановской научной сессии, посвящённой 60-летию Геологического института КНЦ РАН; под ред. Ю.Л. Войтеховского. — Апатиты: Изд-во К&М, 2012. – 380 с.
22. 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. — С. 287-289.
23. Нугуманова А.А. Экологическая оценка методов добычи блочного камня (гранита) на примере месторождения «Возрождение» // Геология в развивающемся мире:

- сборник научных трудов по материалам XII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых; под ред. Ю. А. Башурова. — Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2019. — С. 507-509.
24. Панова Е.Г., Власов Д.Ю. Оценка состояния гранита в памятниках архитектуры. — СПб.: Наука, 2015. — 190 с.
 25. Практическая петрология: методические рекомендации по изучению магматических образований применительно к задачам гостеолкарт / М.В. Наумов [и др.] — СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 2017. — 168 с.
 26. Романова Т.И. Маленькая прогулка по Большой Морской // Современная геология и образование школьников в области наук о Земле: сборник статей по материалам научно-практической педагогической конференции; под ред. Н.Г. Ермош. — СПб.: Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена. — 2018. — С. 81-83.
 27. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика; пер. с нем. — 2-е изд. (эл.). — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 284 с.
 28. Шарков Е.В. Внутриплитные магматические системы середины протерозоя на примере анортозит-рапаквивгранитных комплексов Балтийского и Украинского щитов // Российский журнал наук о Земле. — М.: Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, 1999. — Т. 1, № 4. — С. 3-21.
 29. 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.
 30. Bulakh A., Harma P., Panova E., Selonen O. Rapakivi granite in the architecture of St Petersburg: a potential Global Heritage Stone from Finland and Russia // Global Heritage Stone: Worldwide Examples of Heritage Stones. — London: Geological Society, Special Publications, 2020.
 31. 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, Vol. 59, 1995. — P. 2919-2940.

32. Geotechnical report 10. Natural stone production in the Wiborg rapakivi granite batholith in southeastern Finland / Paavo Härmä, Olavi Selonen. — Helsinki: The Finnish Natural Stone Association, 2018. — 35 p.
33. Harnois L. The CIW index: a new chemical index of weathering // *Sed. Geol.* Vol. 55. N 3-4, 1988. — P. 319-322.
34. Law K., Nesbitt H. et al. Weathering of granite tills and the genesis of a podzol // *American Journal of Science.* Vol. 291, 1991. — P. 940-976.
35. Price J., Velbel M. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks // *Chemical Geology.* Vol. 202, 2003. — P. 397-416.
36. Webb R. H. Confocal optical microscopy. *Rep. Prog. Phys.* 59, 1996. — P. 427-471.
37. Борисов И.В. Камни Tulola [Электронный ресурс] // текст доклада на конференции «Помни о Севере». — 2016. — Сортавала: Краеведческий музей. Региональный музей Северного Приладожья. — Режим доступа: <http://museum-sortavala.ru/kamni-tulola.html>, свободный.
38. Геологические карты Ленинградской области [Электронный ресурс]. — СПб.: Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена. Кафедра геологии и геоэкологии. — Режим доступа: <https://geoecology.nethouse.ru>, свободный.
39. Интерактивная электронная карта недропользования Российской Федерации [Электронный ресурс]. — М. — Режим доступа: <https://map.mineral.ru>, свободный.
40. Научный парк [Электронный ресурс]. — СПб.: СПбГУ. — Режим доступа: <https://researchpark.spbu.ru/equipment-geomodel-rus>, свободный.
41. Образовательный ресурсный центр микроскопии [Электронный ресурс]. — СПб.: СПбГУ. — Режим доступа: <http://rocmm.spbu.ru>, свободный.
42. Основные понятия конфокальной микроскопии. Режимы и методы создания изображений / Stormoff [Электронный ресурс]. — Красногорск. — Режим доступа: https://stormoff.ru/mediacenter/articles/article_98/, свободный.
43. Mindat.org - Mines, Minerals and More [Электронный ресурс]. — Keswick.: The Hudson Institute of Mineralogy. — Режим доступа: <https://www.mindat.org>, свободный.
44. Visit Petersburg - Официальный туристский портал Санкт-Петербурга [Электронный ресурс]. — СПб. — Режим доступа: <https://www.visit-petersburg.ru>, свободный.