

На правах рукописи



КЛИМОВА Екатерина Владимировна

**Реконструкция условий формирования палеопротерозойских кор
выветривания по гранитоидам Фенноскандинавского щита.**

25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

**Автореферат
Диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук**

Санкт-Петербург
2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук

Научный руководитель:

Доктор геолого-минералогических наук

Фелицын Сергей Борисович

ФГБУН Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, главный научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Доктор геолого-минералогических наук

Таловина Ирина Владимировна

ФГБОУ «Санкт-Петербургский Горный Университет», профессор кафедры исторической и динамической геологии

кандидат геолого-минералогических наук

Иванова Варвара Викторовна

ФГБУ «ВНИИОкеангеология», ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

ФГБОУ «Санкт-Петербургский государственный университет. Институт наук о Земле».

Защита диссертации состоится 6 марта 2019 г. В 14 ч. 00 мин. На заседании диссертационного совета Д 002.047.01 при Институт геологии и геохронологии докембрия РАН по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГГД РАН и на сайте www.ipgg.ru.

Отзывы направлять ученому секретарю диссертационного совета по адресу:

199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, ИГГД РАН.

Факс: (812)328-48-01. Электронная почта: dis.sovet@ipgg.ru

Автореферат разослан января 2019г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Кандидат геолого-минералогических наук



/Ю.В. Плоткина/

Актуальность темы.

Изучение кор выветривания имеет большой теоретический и практический интерес. Коры выветривания играют огромную роль в формировании осадочной оболочки Земли, являясь начальными продуктами экзогенной дифференциации первичного мантийного вещества и поставщиками в бассейны седиментации высокозрелого терригенного материала, формируясь на поверхности Земли, они являются источником уникальной информации о составе и закономерностях эволюционных изменений литосферы, атмосферы и гидросферы.

Образование кор выветривания с возрастом от 2.8 до 2.1 млрд лет на породах гранитоидного состава Фенноскандинавского щита и других районов происходило под воздействием дренажных растворов с величиной рН менее 5.0 (Алфимова, Матренчев, 2006), при этом в качестве главного кислотообразующего агента традиционно рассматривается атмосферный диоксид углерода (Watanabe et al., 2004). К настоящему времени существуют две группы моделей, описывающих эволюцию состава атмосферы (Ohmoto, 2004). Согласно одной из них (модель Cloud-Walker-Holland-Kasting), уровень содержания кислорода в атмосфере 2.8-2.2 млрд лет назад был на несколько порядков ниже, чем в современной атмосфере. Альтернативная модель Dimroth-Ohmoto предполагает неизменное и близкое к современному содержание кислорода за все время геологической истории Земли. Кислород, являясь мощным окислителем, влияет на Eh и, опосредованно рН гипергенных растворов и континентального стока в целом. От величин Eh и рН среды зависит такой важный для зоны гипергенеза параметр как подвижность и биологическая доступность элементов – нутриентов. При существовании альтернативных теорий касательно эволюции состава атмосферы, реконструкция рН условий гипергенных преобразований в раннем докембрии является актуальной задачей исторической геохимии.

Актуальность диссертационного исследования обусловлена недостаточной изученностью механизмов взаимодействия, состояния равновесия и геологической эволюции в системе вода-порода, без знания которых невозможно полноценно решать многие вопросы гидрогеохимии, геохимии, минералогии, литологии и осадочного рудообразования.

Исследования геохимических процессов в системе вода-порода имеют и практический интерес, так как открывают возможности для решения важнейшей геологической проблемы – выявления экзогенного рудогенеза.

Цель работы.

Целью работы является реконструкция условий формирования палеопротерозойских профилей выветривания на материале модельных экспериментов по выщелачиванию гранитоидов растворами различной кислотности и взаимодействию таких растворов с аутигенной компонентой кор выветривания.

Задачи работы.

- Разработка методики экспериментального исследования формирования коры выветривания.

- Изучение геологического строения и химического состава докембрийских кор выветривания Карелии.
- Выявление среди современных осадков аналогов аутигенной компоненты палеопротерозойских кор выветривания и их комплексное исследование.
- Экспериментальное изучение эволюции химического состава дренажных вод в зависимости от времени взаимодействия гранитного субстрата с растворами различной кислотности в окислительных и бескислородных условиях.
- Оценка сорбционной способности материала — аналога аутигенной компоненты палеопротерозойских кор выветривания.
- Реконструкция состава дренажных растворов палеопротерозойских кор выветривания.

Научная новизна

До настоящего времени не существовало методики экспериментального изучения динамики эволюции состава дренажных растворов. Сама задача является достаточно новой в изучении гипергенных процессов докембрия. В диссертационном исследовании впервые был использован комплексный подход к изучению геологии, геохимии и минералогии древних кор выветривания и их современных аналогов.

(1) Установлены граничные условия для формирования дренажных растворов зоны гипергенеза с общей минерализацией до 100 мг/л, при взаимодействии древних гранитоидов с водными растворами при различной экспозиции.

(2) Установлена зависимость перераспределения главных и РЗЭ от рН, кислотообразующего агента и Eh среды, что позволило оценить возможные вариации условий гипергенеза в палеопротерозое Балтийского щита.

(3) Впервые дана оценка влияния длительности взаимодействия водопорода на перераспределение РЗЭ между субстратом и дренажными растворами.

Практическое значение.

Предлагаемый подход позволяет на новом уровне оценить влияние динамики взаимодействия на состав дренажных растворов зоны гипергенеза и реконструировать процессы перераспределения и накопления рудных компонентов при гипергенезе.

Фактический материал и методы исследования.

В основу положен материал, собранный автором в ходе полевых работ 2006-2011 гг на территории Карелии. Исследования проводились в Куолярвинской, Сегозерской, Янисъярвинской и Лехтинской синклинойной структурах. Полевые исследования включали детальное геологическое картирование опорных участков и геохимическое опробование реперных объектов. Так же в работе были исследованы образцы глинистых пород, отобранные в ходе спелеологических экспедиций в пещерах Урала: пещ. Сумган-Кутук, пещ. Шульган-Таш (Капова); Кавказа: пещ. Каньон, пещ. Ручейная, пещ. Крубера (Воронья) и Крыма: пещ. Каскадная.

В ходе камеральных исследований было изучено около 250 шлифов, выполнено более 150 определений содержания породообразующих и редкоземельных элементов. Изучено около 50 образцов глинистых отложений методом РФА в СПбГУ. Проведено более 50 оригинальных экспериментов по выщелачиванию гранитоидов и современных аналогов аутигенной компоненты палеопротерозойских кор выветривания растворами в разных условиях (с переменными рН, Eh и времени выщелачивания).

Аналитические исследования проводились в лабораториях ВСЕГЕИ им. Карпинского методом атомной адсорбции и методом индуктивно-связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием (ICP-MS). Содержания породообразующих окислов в глинистой фракции пещерных отложений определялись в кристаллохимической лаборатории ИГЕМ РАН с использованием (эл.микроскопа) JEM-100С. Химический состав экспериментальных растворов определялся методом атомной адсорбции и методом индуктивно-связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием (ICP-MS) в ЦИКВ ГУП «Водоканал». Серия экспериментов в аргоновой среде проводилась в институте эволюционной физиологии и биохимии им. И.М. Сеченова РАН. Кислотность экспериментальных растворов определялась рН-метром InoLab.

Материал и методика.

При планировании экспериментальной процедуры исследования было принято условно-последовательное двухэтапное формирование коры выветривания в ходе взаимодействия атмосферных осадков с исходным субстратом и образованиями гипергенного профиля (рис. 1). В первый этап выделен процесс мобилизации элементов из исходного субстрата при взаимодействии с атмосферными осадками. Этот процесс описан в результатах экспериментов по выщелачиванию гранитов раствором. В результате мобилизации атмосферные осадки превращаются в дренажные растворы, которые поступают на вход второго этапа формирования коры выветривания. Второй этап (рис. 1) моделирует перераспределение компонентов дренажного раствора при взаимодействии с аутигенным глинистым компонентом коры выветривания. Это взаимодействие описано в результатах экспериментов по взаимодействию глинистых минералов с раствором.

Были проведены две серии экспериментов.

1. Эксперименты по выщелачиванию гранитоидов.

Для экспериментов по выщелачиванию гранитоидов растворами были использованы образцы архейских гранито-гнейсов (оз. М. Янисъярви, Карелия).

Образцы гранито-гнейсов были предварительно раздроблены в механической дробилке, затем разделены по фракциям ситованием. Для экспериментов использовалась фракция размером 0.25 – 0.5мм. Выбор этой фракции обусловлен несколькими причинами. С одной стороны, петрографические исследования для элювиальных образований профиля выветривания оз. Малый Янисъярви свидетельствуют о широком развитии обломочных зерен кварца и микроклина этой размерности, как в цементе элювиальных брекчий, так и в кварц-серицитовых реликтах глинистой зоны. С

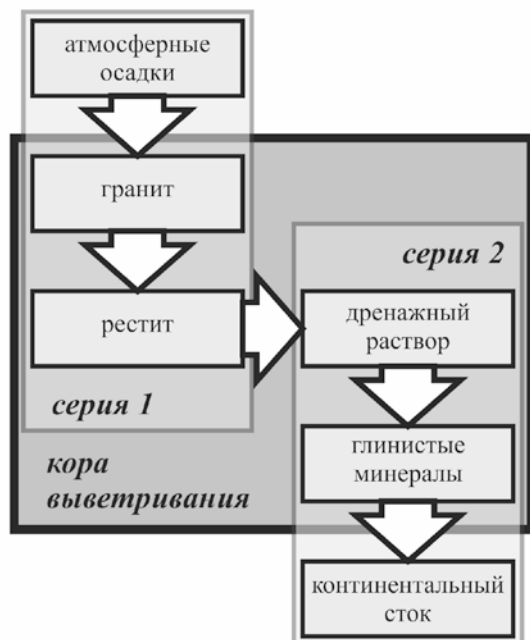


Рис.1. Модель условно-последовательного двухэтапного формирования коры выветривания в ходе взаимодействия атмосферных осадков с исходным субстратом и образованиями гипергенного профиля.

другой стороны, результаты серии пилотных экспериментов, которые были выполнены для отработки методики, показали, что использование фракции меньше 0.25 мм несколько увеличивает концентрации катионов, но одновременно уменьшает воспроизводимость результатов из-за увеличения вариабельности состава растворов.

Образец помещался в кислый (pH = 3), нейтральный (pH = 6) и щелочной (pH = 10) растворы. Для приготовления растворов использовались

дистиллированная вода, серная кислота (ЧДА) и аммиак (ЧДА). Диапазон вариаций pH включает большую часть доступных сейчас кислотных обстановок в области гипергенных преобразований, от щелочных условий кристаллизации карбонатов в корах выветривания (Матреничев и др., 2011) до

ультракислых в областях современного вулканизма и антропогенного воздействия (Израэль и др., 1989).

В экспериментах по выщелачиванию гранитоидов соотношение порода/раствор = 1/100. Для оценки влияния оксигенизации атмосферы эксперименты по мобилизации вещества были разделены на два блока. Первый блок включал серию экспериментов, когда выщелачивание гранитоидов происходило при взаимодействии с кислородной атмосферой, время взаимодействия раствора с породой составляло от 6 секунд до 4 месяцев. Время взаимодействия породы и раствора в опыте моделирует различия условий дренажа гипергенного профиля таким образом, что короткое время взаимодействия отражает условия высокой влажности и интенсивной фильтрации растворов, тогда как длительные эксперименты характеризуют застойные зоны гипергенного профиля и в целом засушливые условия. Предполагая, что пористость элювиальных образований близка пористости песков аналогичной размерности, можно оценить соотношение между длительностью опыта и моделируемой годовой нормой осадков. Эксперименты, в которых время взаимодействия порода – вода составляло 10 минут, моделируют условия исключительно высокой влажности с годовой нормой осадков более 10000 мм без учёта испарения и поверхностного стока. Сейчас такие условия встречаются в южных районах Гималаев. Эксперименты с длительностью 1 час моделируют климат умеренных областей со среднегодовой нормой осадков около 1000 мм, а 4 суток – наиболее засушливые области, где среднегодовая норма осадков не превышает 20 – 30 мм без учёта испарения и поверхностного стока.

Более длительные (30 дней) и короткие (6 сек и 1 мин) эксперименты не укладываются в рамки современных климатических характеристик земной поверхности и были выполнены для повышения надёжности выявленных зависимостей в изменении состава растворов.

Второй блок включал серию экспериментов, где выщелачивание проходило в аргоновой среде, без доступа кислорода, время взаимодействия породы с раствором составляло от 10 минут до 4 суток.

Для блока экспериментов в бескислородной среде не приведены результаты наиболее коротких опытов в связи с контаминацией этих растворов кислородной атмосферой. Из описания были удалены результаты экспериментов по взаимодействию породы с дистиллированной водой из-за предельно низких концентраций большей части элементов и высокой дисперсии.

После взаимодействия с породой растворы были отфильтрованы через бумагу Filtrak и проанализированы. Также были проанализированы начальные растворы до взаимодействия с породой. Кислотность исходных и полученных в результате экспериментов растворов определялась рН-метром.

2. Эксперименты по взаимодействию аутигенной компоненты с водными растворами.

Докембрийские коры выветривания, как правило, метаморфизованы, поэтому выявление и изучение таких кор намного сложнее, чем изучение неизмененных кор более молодого возраста. Современными аналогами глинистой зоны древних кор выветривания являются глинистые отложения, образованные или в областях умеренного климата в условиях недостаточного дренажа, или при выветривании пород в условиях обильной увлажненности и активной денудации, что реализуется в областях с сильно расчлененным рельефом (*Климова, Алфимова, 2005*). В горных районах естественными природными ловушками, в которых аккумулируются смытые продукты выветривания, являются подземные карстовые полости. По химическому составу глинистая фракция (<0.005мм) пещерных отложений наиболее близка по составу к выветренным горизонтам докембрийских кор выветривания (рис.2). Сравнение древних гипергенных образований и современных глинистых отложений из пещер свидетельствует о том, что все изученные образцы имеют сходный химический состав. В то же время формирование пещерных отложений на поверхности под действием гипергенных процессов, а также отсутствие диагенетических преобразований обуславливает сходство их минерального состава. Поэтому изучение минерального состава глинистой фракции современных пещерных отложений позволяет оценить количественные минеральные соотношения для древнейших метаморфизованных кор выветривания.

В работе были исследованы образцы осадков, локализованных в пещерах Урала: пещ. Сумган-Кутук, пещ. Шульган-Таш (Капова); Кавказа: пещ. Каньон, пещ. Ручейная, пещ. Крубера (Воронья) и Крыма: пещ. Каскадная.

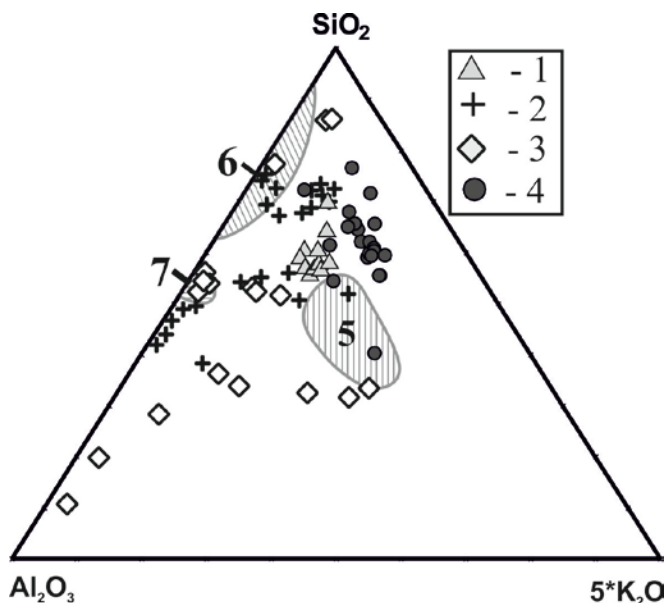


Рис. 2. Треугольная диаграмма составов глинистых минералов и пород. Условные обозначения: 1 – пещерные отложения (Матреничев, Климова, 2015); 2 – современные коры выветривания (Сорокина и др., 2013; Mustapha et al., 2012; Price et al., 2003; Moufti, 2010) 3 – мезозойские коры выветривания (Михайлов, 1986); 4 – докембрийские коры выветривания (Негруца, 1979). На рис. цифрами обозначены составы глинистых минералов (Дир и др., 1966): 5 – иллит, 6 – монтмориллонит, 7 – каолинит.

этиленгликолем). Исходя из интенсивностей рефлексов и величины смещения при насыщении, было определено содержание разбухающих пакетов, которое варьирует от 10% до 35%.

Для экспериментов была использована глинистая фракция, выделенная из глинистых отложений пещеры Каскадная. Пещера Каскадная находится на плато Ай-Петри, Крым. Представляет собой вертикальную спелеосистему суммарной длиной 980 м и вертикальной амплитудой 400 м. Пещера заложена в юрских рифовых известняках. Высота входа 1240 м над уровнем моря. Образцы из пещеры Каскадная отобраны с пола обвального зала в донной части пещеры. Отложения однородные пластичные, поскольку расположены в пределах досягаемости брызг маломощного вертикального водотока и представлены мелкозернистыми глинами коричневого цвета.

Методика экспериментов с глинистой фракцией аналогична методике экспериментов с гранитоидами. Для экспериментов соотношение порода/раствор было принято равным 1/10. Эксперименты проводились в кислородных условиях. Результаты первой серии экспериментов по взаимодействию гранитоидов с растворами показали, что формирование палеопротерозойского профиля выветривания происходило в кислородных

Минеральный состав глинистой фракции пещерных отложений определялся рентгенофазовым анализом. Результаты РФА для всех изученных образцов, независимо от места отбора, показали, что минеральный состав глинистой фракции пещерных отложений схож и определяется кварцем и смешаннослойным образованием иллит-сметтит, в незначительном количестве присутствуют каолинит, хлорит, сметтит (рис.3).

По дифрактограммам было оценено количество компонентов в смешаннослойных образованиях. Относительные количества компонентов смеси оценивались на основании значений интенсивностей рефлексов, полученных от слоев типа иллит-сметтит при разных углах отражения (интенсивности пиков иллит-сметтит от ориентированных воздушно-сухих образцов и интенсивности пиков сметтита и иллита от образцов, насыщенных

условиях (условиях, близких к современной атмосфере), поэтому эксперименты по взаимодействию аутигенной компоненты с растворами в аргонной среде не проводились. Время взаимодействия образцов глинистой фракции с раствором составило: 10 минут, 1 час, 1 сутки, 1 неделя.

Защищаемые положения.

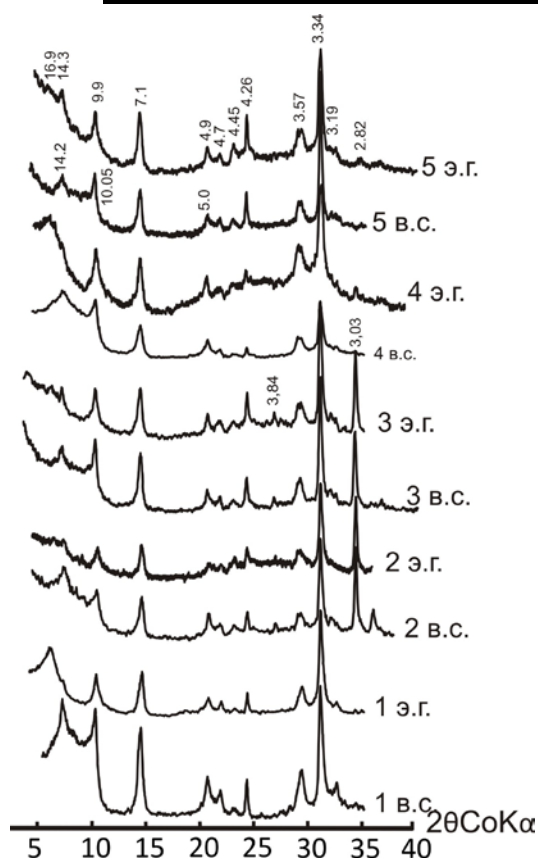


Рис. 3. Дифрактограммы глинистой фракции пещерных отложений.

Условные обозначения: 1 – образцы голубой глины из карстового источника (р. Дзыхра); 2-3 – образцы из пещеры Крубера (Воронья); 4 – образцы из пещеры Шульган-Таш (Капова); 5 – образцы из пещеры Каньон.

Investigations in Earth Sciences», Баку, 2007; международная научная конференция «Clay and clay minerals», Будапешт, 2010; международная научная конференция «4th international student geological conference», Брно, 2013.

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, включая 4 статьи в рецензируемых журналах списка ВАК.

Благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю С.Б. Фелицыну и коллегам по изучению процессов гипергенеза В.А. Матреничеву и Н.А. Алфимовой за неоценимую помощь. Всестороннюю поддержку на всех этапах автору оказал директор ИГГД РАН А.Б. Вревский. Автор благодарит С.Г. Скублова, В.Н. Подковырова, Д.В. Доливо-Добровольского, А.В. Березина, В.М. Саватенкова, за обсуждение результатов

1. Образование кор выветривания по гранитоидам в раннем докембрии происходило в окислительных обстановках под воздействием кислых метеорных вод с формированием слабоминерализованных дренажных растворов с суммарным содержанием катионов от 20 мг/л до 100 мг/л.

2. Концентрация лантаноидов в дренажных растворах уменьшается от 1 мг/л до 1 мкг/л в результате взаимодействия с аутигенной компонентой коры выветривания. Величина цериевой аномалии в дренажных растворах зависит от интенсивности дренирования профиля выветривания.

3. Область существования дренажных растворов с преобладанием К над Na ограничена профилем выветривания.

Апробация результатов.

Результаты исследований были представлены на 19 конференциях, в том числе международных: молодежные конференции, посвященные памяти К.О. Кратца 2006-2015 гг, конференция «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента», Сыктывкар, 2005, международная научная конференция «New directions of Investigations in Earth Sciences», Баку, 2007; международная научная конференция «Clay and clay minerals», Будапешт, 2010; международная научная конференция «4th international student geological conference», Брно, 2013.

исследования, Т.Ф. Зингер и В.В. Травина за совместные полевые работы. Автор искренне благодарен О.Л. Галанкиной, Т.Л. Турченко, З.Б. Смирновой, В.Ф. Сапега, сотрудникам Центра изотопных исследований ВСЕГЕИ и Минералогической лаборатории ИГГД РАН за подготовку и проведение аналитических исследований. Особую признательность автор выражает и А.В. Матреничеву, А.Е. Мельнику, Н.М. Королеву.

Структура и объем работы. Работа содержит 6 глав, введение и заключение, в которых обосновываются защищаемые положения, 51 рисунок, 35 таблиц. Список литературы включает 83 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований и защищаемые положения. В главе 1 приведены сведения о строении и составе раннедокембрийских кор выветривания Карелии. Глава 2 содержит сведения о геологическом строении Восточной части Фенноскандинавского щита и непосредственном участке работ. Глава 3 посвящена реконструкции минерального состава глинистой зоны палеопротерозойских кор выветривания Карелии. В главе 4 описан материал и методика экспериментальных исследований. В главе 5 приведены результаты экспериментальных исследований взаимодействия водных растворов с гранитоидами, а также взаимодействия водных растворов с аутигенной компонентой. Глава 6 посвящена обоснованию защищаемых положений, приведены геохимические особенности состава дренажных растворов, а также реконструкция условий формирования докембрийских кор выветривания. В заключении подводятся краткие итоги работы.

Обоснование защищаемых положений.

1. Образование кор выветривания по гранитоидам в раннем докембрии происходило в окислительных обстановках под воздействием кислых метеорных вод с формированием слабоминерализованных дренажных растворов с суммарным содержанием катионов от 20 мг/л до 100 мг/л.

Образование кор выветривания с возрастом от 2.8 до 2.1 млрд лет на породах гранитоидного состава Фенноскандинавского щита и других районов происходило под воздействием дренажных растворов с величиной рН менее 5.0 (Алфимова, Матреничев, 2006), при этом в качестве главного кислотообразующего агента традиционно рассматривается атмосферный диоксид углерода (Watanabe et al., 2004). В настоящее время используют косвенные критерии оценки уровня содержания кислорода в атмосфере, что обуславливает существование ряда гипотез, описывающих эволюцию состава атмосферы.

Гипотеза, известная как "snowball Earth" (Kirschvink, 1992; Hoffman et al., 1998; Schrag, 2002) позднедокембрийского глобального оледенения всей суши и всех океанов интенсивно обсуждается в последние годы. Согласно первоначальному варианту данной гипотезы, в позднем докембрии из-за снижения содержания CO₂ в атмосфере, а также более низкой солнечной радиации Земля неоднократно и полностью покрывалась мощными

ледниковыми щитами от полюса до полюса, включая часть суши и все океаны. Предполагается, что снижение содержания CO_2 было результатом концентрации континентов в экваториальной зоне и усиления процессов выветривания силикатов, при которых происходило ускоренное поглощение CO_2 из атмосферы.

Для оценки рН-Eh условий формирования коры выветривания по гранитоидам была проведена серия экспериментов. Были использованы образцы архейских (~ 2,7 млрд. лет) гранито-гнейсов. Гранито-гнейсы обнажаются на северо-западном берегу оз. М. Янисъярви (Северное Приладожье, Карелия), по ним развивается кора выветривания. Выше по разрезу гипергенные образования сменяются ятулийскими кварцито-песчаниками с линзами гравелитов и конгломератов.

В составе гранито-гнейсов присутствуют кварц (до 40 об.%), микроклин (7–15 об.%), плагиоклаз (20–30 об.%), мусковит и биотит (до 12 об.%), а также отдельные зерна апатита и сульфидов, общее количество которых не превышает 1.5–2 %.

Кислые окислительные условия. В ходе экспериментов было

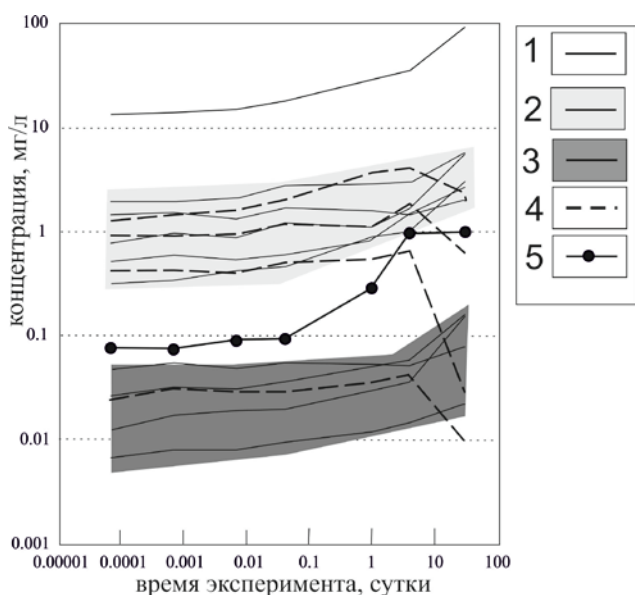


Рис.4. Концентрации породообразующих и малых элементов в зависимости от времени проведения эксперимента в кислых окислительных условиях.

Условные обозначения: 1 – элементы первой группы: Ca; 2 – элементы второй группы: Si, Mn, Mg, Na, K; 3 – элементы третьей группы: Ba, Sr, Ni, Rb; 4 – Элементы четвертой группы (обозначены пунктирной линией): Fe, Al, P, Pb; 5 – суммарная концентрация РЗЭ.

Концентрации этих элементов варьируют от 0.1 до 10 мг/л при длительности проведения эксперимента от 6 секунд до 1 суток. Концентрация Si постепенно увеличивается от 0.8 мг/л при коротком времени выщелачивания до 6 мг/л при

установлено, что значение рН раствора изменяется от кислого до щелочного. В ходе выщелачивания гранитоидов, сумма катионов экспериментальных растворов изменяется в зависимости от длительности и условий проведения эксперимента. Сумма катионов растворов в кислородной среде при рН=3 постепенно увеличивается от 20мг/л при коротких экспериментах до 52 мг/л в экспериментах длительностью 4 суток и до 115 мг/л при длительности 1 месяц (табл.1). В полученных экспериментальных растворах в кислых кислородных условиях породообразующие и малые элементы могут быть разделены на четыре группы (рис.4). Первая группа представлена Ca, концентрация которого > 10 мг/л. Концентрация Ca постепенно увеличивается от 13 мг/л при времени взаимодействия раствора с породой 6 секунд до 92 мг/л при длительности 1 месяц. Элементы второй группы: Si, Mn, Mg, Na, K.

длительном времени выщелачивания. Концентрация Mg постепенно увеличивается от 0.5 мг/л при коротком времени взаимодействия раствора с породой до 3 мг/л при времени взаимодействия около 1 месяца. Концентрация K постепенно увеличивается от 2 мг/л при коротких экспериментах до 6 мг/л при длительных экспериментах. Концентрация Na, изменяется незначительно. В третью группу входят элементы, концентрации которых <0.1 мг/л: Ba, Sr, Ni, Rb. Концентрация Sr постепенно увеличивается от 0.03 мг/л при времени взаимодействия раствора с породой 6 секунд до 0.2 мг/л при времени взаимодействия около 1 месяца. Концентрация Rb постепенно увеличивается от 0.007 мг/л при времени взаимодействия раствора с породой 6 секунд до 0.02 мг/л при времени взаимодействия около 1 месяца. Концентрация Ba изменяется незначительно и составляет ~0.06 мг/л. К четвертой группе относятся элементы Fe, Al, P, Pb, концентрации которых резко уменьшаются после взаимодействия раствора с породой более чем 1 сутки. Концентрация Fe при времени выщелачивания от 6 секунд до 1 суток постепенно увеличивается от 1.3 мг/л до 4 мг/л, однако, при времени взаимодействия более 4 суток концентрация Fe резко уменьшается до 2.4 мг/л. Концентрация Al при времени выщелачивания от 6 секунд до 4 суток постепенно увеличивается от 0.9 мг/л до 1.8 мг/л, однако, при времени взаимодействия более 4 суток концентрация Al резко уменьшается до 0.6 мг/л. Концентрация P при времени выщелачивания от 6 секунд до 4 суток незначительно увеличивается от 0.4 мг/л до 0.6 мг/л, однако, при времени взаимодействия более 4 суток концентрация P резко уменьшается до 0.02 мг/л. Концентрация Pb незначительно увеличивается от 0.02 мг/л при длительности эксперимента 6 секунд до 0.04 мг/л при длительности 4 сутки, но при длительности более 4 суток уменьшается до 0.01 мг/л.

Суммарная концентрация лантаноидов изменяется в зависимости от условий и длительности проведения экспериментов. В окислительных условиях при pH=3 их суммарная концентрация постепенно увеличивается от 77 мкг/л при коротких экспериментах до 990 мкг/л при времени проведения эксперимента 1 месяц (табл.1). В кислых окислительных условиях по мере увеличения времени взаимодействия породы и раствора изменяется форма спектра РЗЭ, а именно – происходит прогрессивное обогащение легкими РЗЭ относительно тяжелых (рис.7). Концентрация La при времени проведения эксперимента от 6 секунд до 1 месяца постепенно увеличиваются от 20 мкг/л до 300 мкг/л. Концентрации Lu и Yb при времени проведения эксперимента от 6 секунд до 1 месяца изменяются незначительно и составляют 0.3 мкг/л и 0.04 мкг/л соответственно.

В полученных экспериментальных растворах, при свободном доступе кислорода и pH=3, отношение K/Na постепенно увеличивается от 1.3 до 2.8 при увеличении времени взаимодействия раствор-порода от 10 минут до 1 месяца (табл.1). В экспериментальных растворах отношение Fe/Na постепенно увеличивается от 0.9 до 2.8 при увеличении времени эксперимента от 6 секунд до 4 суток, затем уменьшается до 1.2 при более длительных экспериментах, в связи с резким уменьшением концентрации Fe в экспериментах длительностью более 1 недели (табл.1). Отношение Rb/Sr в полученных экспериментальных

растворах практически не изменяется в зависимости от времени проведения эксперимента (от 6 секунд до 4 суток) и составляет ~ 0.25 , затем уменьшается до 0.14. Величина La/Yb_N увеличивается от 85 до 670 с увеличением длительности эксперимента. Отношение Sm/Nd_N практически не зависит от времени проведения эксперимента и находится в пределах 0.05 (табл.1).

Кислые восстановительные, нейтральные восстановительные и щелочные (окислительные и восстановительные) условия.

В растворах в кислых восстановительных, нейтральных восстановительных и щелочных (окислительных и восстановительных) условиях эксперимента суммарное количество катионов в растворе из экспериментов длительностью 4 суток не превышает 12 мг/л (табл.1). В окислительной среде при $pH = 10$ суммарная концентрация катионов резко увеличивается от 4 мг/л при коротких экспериментах до 12 мг/л при взаимодействии раствора с породой 4 суток. В аргоновой обстановке в кислых, нейтральных и в щелочных условиях суммарная концентрация катионов уменьшается и её значение составляет менее 10 мг/л (табл.1).

В полученных экспериментальных растворах после выщелачивания раствором $pH = 3$ в аргоновой среде породообразующие и малые элементы могут быть разделены на четыре группы по концентрациям при коротких экспериментах. Первая группа представлена Ca, концентрация которого более 3 мг/л. Элементы второй группы: Si, Al, Fe, Mn, Mg, Na, K. Концентрации этих элементов варьируют от 3 до 0.05 мг/л. В третью группу входят элементы, с концентрациями <0.05 мг/л: P, Ba, Sr, Ni, Rb, Pb. В четвертую группу входят элементы, концентрации которых уменьшаются при выщелачивании гранитоидов более 4 суток: Fe, Mn, Ba, Sr.

Результаты экспериментов в щелочных окислительных условиях показали, что концентрации главных и малых элементов в экспериментальных растворах увеличиваются с длительностью эксперимента. Породообразующие и малые элементы в экспериментальных растворах при $pH = 10$ в кислородной и аргоновой среде можно разделить на три группы по концентрациям. К первой группе относятся K, Na, Ca, Al, Si, концентрации которых, более 0.1 мг/л. Вторая группа представлена Mg, Fe, P, концентрации которых варьируют от 0.01 мг/л до 0.2 мг/л. В третью группу входят элементы, концентрации которых меньше 0.001 мг/л: Rb, Sr, Ni, Mn, Pb, Ba.

Суммарная концентрация редкоземельных элементов с увеличением времени эксперимента в кислых окислительных условиях увеличивается, а в кислых восстановительных условиях уменьшается. В щелочной среде суммарная концентрация редкоземельных элементов изменяется незначительно (табл.1).

В полученных экспериментальных растворах в окислительных условиях La/Yb_N отношение увеличивается с длительностью проведения эксперимента, а в восстановительных условиях – уменьшается. Величина La/Yb_N от 85 и выше в кислых окислительных условиях, а в остальных условиях <65 . Отношение Rb/Sr в полученных экспериментальных растворах в кислых условиях <1 , в щелочных условиях >1 (табл.1). В полученных экспериментальных растворах

отношение Sm/Nd_N практически не зависит от времени и от условий проведения эксперимента и находится в пределах 0.5.

В полученных растворах при свободном доступе кислорода при $pH=3$, отношение K/Na увеличивается со временем эксперимента от 1.2 до 2.8. В аргоновой среде (щелочных и кислых условиях) в экспериментальных растворах отношение K/Na составляет 0.9-1.7 при длительности эксперимента от 10 минут до 4 суток (табл.1). В полученных растворах отношение Fe/Na в кислых окислительных условиях >1 , а в других условиях <0.1 . В щелочных условиях окислительной и восстановительной обстановке Fe/Na отношение изменяется незначительно.

Таким образом, только в кислых окислительных условиях суммарная концентрация катионов в растворах превышает величину 20 мг/л и достигает в длительных экспериментах 115 мг/л. Бескислородная атмосфера и щелочные условия не обеспечивают формирование даже ультрапресных гипергенных растворов, суммарная концентрация катионов в растворах в этих условиях не превышает 10 мг/л в не зависимости от длительности экспериментов. Поэтому среди рассмотренных условий только кислые окислительные условия характеризуются формированием растворов с повышенной концентрацией катионов и способствуют формированию коры выветривания.

2. Концентрация лантаноидов в дренажных растворах уменьшается от 1 мг/л до 1 мкг/л в результате взаимодействия с аутигенной компонентой коры выветривания. Величина цериевой аномалии в дренажных растворах зависит от интенсивности дренирования профиля выветривания.

В первой серии экспериментов был моделирован процесс мобилизации вещества, в котором происходит выщелачивание гранитоидного субстрата под воздействием дренажного раствора. Профиль коры выветривания представляет собой совокупность зон - остаточного материала (рестита) и новообразованного материала (аутигенного компонента). Вторая серия экспериментов моделирует процесс взаимодействия дренажного раствора с аутигенной компонентой коры выветривания.

Среди редкоземельных элементов только церий в гипергенных условиях может находиться в состоянии окисления Ce^{4+} и Ce^{3+} (*De Baar et al., 1985*). Возможность существования церия в форме Ce^{4+} и Ce^{3+} в природных водах современных аквафаций очевидна и подтверждается отрицательной цериевой аномалией в оксигенизированных водах, тогда как в бескислородных водах цериевая аномалия положительна, то есть имеет место обогащение церием относительно лантана и неодима. $pH-Eh$ условия являются главными факторами, определяющими распределение церия между твердой и жидкими фазами, при этом влияние кислотно-щелочного баланса системы на подвижность церия существенно превосходит роль окислительно-восстановительного потенциала (*De Baar et al., 1985, Liu et al., 1988*).

При взаимодействии аутигенной компоненты с водными растворами различной кислотности суммарная концентрация катионов изменяется незначительно и варьирует 12 - 66 мг/л (табл.2). При этом самые высокие

концентрации наблюдаются в кислых растворах (40-66 мг/л), тогда как минимальные в щелочных (12-20 мг/л). В целом, суммарная концентрация катионов во всех экспериментальных растворах незначительно увеличивается с увеличением времени эксперимента.

В кислых и нейтральных условиях можно выделить 3 группы элементов по их концентрациям в растворе. Первая группа представлена Ca, концентрация которого > 10 мг/л. В зависимости от длительности эксперимента концентрация Ca постепенно увеличивается от 15 мг/л при времени взаимодействия раствора с породой 10 минут до 46 мг/л при времени взаимодействия около 4 суток. Элементы второй группы: Si, Mg, Na, K. Концентрации этих элементов варьируют от 1 мг/л до 10 мг/л. В третью группу входят элементы, концентрации которых < 0.2 мг/л: Al, Fe, Mn, Ba, Sr, Pb, P, Ni, Rb.

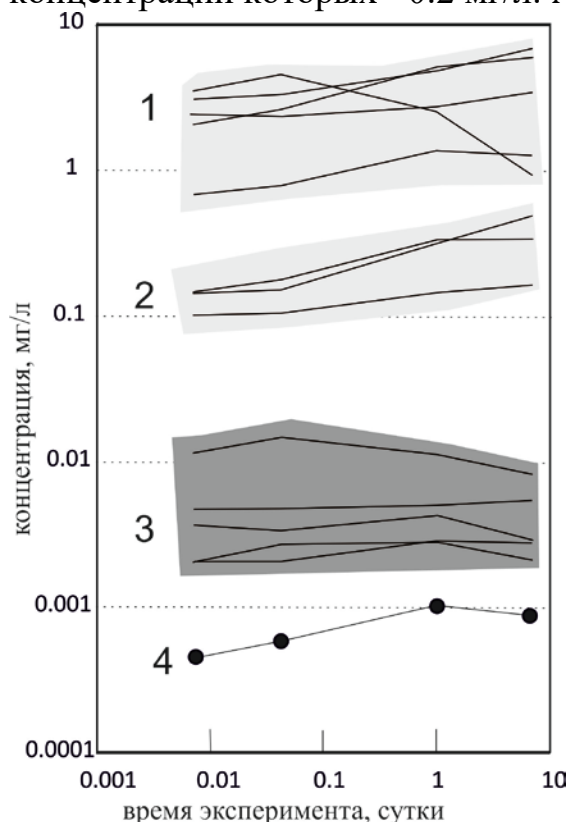


Рис.5. Концентраций главных и малых катионов в растворе при взаимодействии глинистых минералов в щелочных условиях.

Условные обозначения: 1 – элементы первой группы: Ca, Si, Na, K, Al; 2 – элементы второй группы: Mg, P, Fe; 3 – элементы третьей группы: Mn, Ba, Sr, Rb; 4 – суммарная концентрация РЗЭ.

растворах отношение La/Yb_N схоже и не превышает 3 (табл. 2). В кислых растворах отношение Sm/Nd_N увеличивается от 0.5 при длительности эксперимента 10 минут до 1 при длительности 4 суток. В нейтральных и

В щелочных условиях отсутствуют элементы с концентрациями более 10 мг/л. В полученных экспериментальных растворах, также можно выделить три группы элементов по их концентрациям (рис.5). Первая группа представлена Ca, Si, Na, K, Al, концентрация которых от 1 мг/л до 10 мг/л. Элементы второй группы: Mg, P, Fe, их концентрации варьируют от 0.1 мг/л до 1 мг/л. В третью группу входят элементы, концентрации которых 0.01 мг/л и меньше: Mn, Ba, Sr, Rb.

В полученных экспериментальных растворах, pH=3 и 7 отношение K/Na изменяется незначительно. Отношение Fe/Na во всех растворах меньше 0.1. Во всех полученных растворах отношение Rb/Sr меньше 1 (табл.2).

Суммарная концентрация

редкоземельных элементов в щелочных растворах почти на порядок превышает концентрации в растворах других условий. Спектры распределения лантаноидов в кислых и нейтральных растворах значительно отличаются от щелочных. В щелочных растворах наблюдается заметное обогащение легкими лантаноидами (рис.6), La/Yb_N отношение возрастает от 5 до 10 с увеличением времени эксперимента от 10 минут до 4 суток.

щелочных растворах Sm/Nd_N отношение меньше 1 и почти не изменяется при взаимодействии породы с раствором (табл. 2).

Во всех экспериментах по выщелачиванию происходит изменение кислотности растворов после взаимодействия с формированием щелочных растворов, при этом pH их изменяется до 8.5 – 10.0 в не зависимости от первоначального состояния. В то же время активное выщелачивание с формированием растворов, для которых суммарная концентрация катионов превышает 20 мг/л наблюдается только в окислительной обстановке при начальном pH = 3. Эти результаты, в рамках условно-последовательной модели двухэтапного взаимодействия раствор-порода, позволяют обосновать формирование гипергенных профилей раннего докембрия кислыми растворами в условиях кислородной атмосферы и щелочной характер дренажных вод при их взаимодействии с аутигенным компонентом кор выветривания. Полученные экспериментальные результаты находятся в соответствии с геологическими наблюдениями по строению раннедокембрийских кор выветривания Балтийского щита, где для большинства гипергенных объектов выделяется зона формирования аутигенных карбонатов (Матреничев и др., 2011). Поэтому для моделирования перераспределения химических компонентов в гипергенном профиле были использованы результаты по выщелачиванию гранитоидов кислотными растворами в окислительной атмосфере и результаты взаимодействия щелочных растворов с аутигенной компонентой коры выветривания.

В дренажных растворах при взаимодействии с аутигенной компонентой концентрация лантаноидов резко уменьшается, по сравнению с концентрацией лантаноидов в растворах после выщелачивания гранито-гнейсов. (рис. 6). При

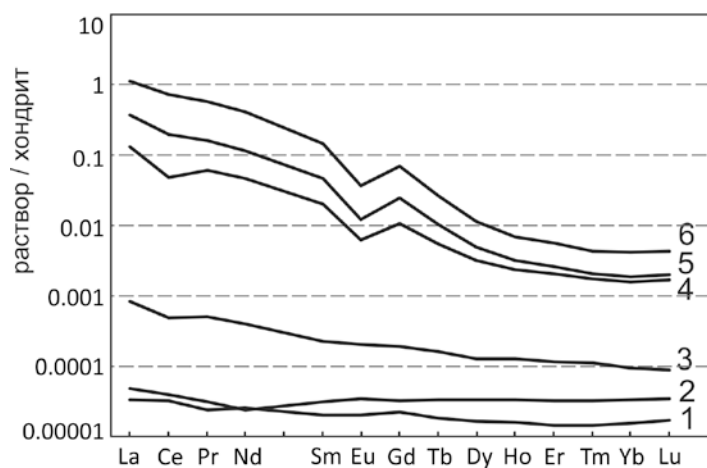


Рисунок 6. Распределение РЗЭ в экспериментальных растворах. 1 – 3 взаимодействие с глинистой фракцией пещерных осадков, время – 1 сутки, pH растворов: 1 – pH=7, 2 – pH=3, 3 – pH=10; 4 – 6 выщелачивание гранитоидов кислотными растворами в окислительной атмосфере, время выщелачивания: 4 – 1 час, 5 – 1 сутки, 6 – 4 суток.

этом La/Yb_N отношение уменьшается от 670 в растворах, после взаимодействия с гранитоидами до 5 после взаимодействия с глинистыми минералами. Таким образом, аутигенная компонента коры выветривания обогащается легкими РЗЭ в результате сорбции их из дренажных растворов, при этом величина La/Yb_N отношения будет зависеть от времени выщелачивания гранитоидов.

Экспериментальные исследования взаимодействия пород с водными растворами различной кислотности показали, что суммарная концентрация катионов всех экспериментальных растворов

близка, при этом концентрация лантаноидов в растворах, полученных после взаимодействия растворов с аутигенной компонентой значительно меньше, чем в растворах, полученных в результате выщелачивания гранитоидов, за счет сорбции легких РЗЭ на глинистых минералах.

Состав растворов после выщелачивания гранитоидов характеризуется незначительными вариациями тяжелых лантаноидов в зависимости от времени взаимодействия (рис.7). В то же время увеличение времени взаимодействия приводит к увеличению концентрации легких РЗЭ и одновременно к уменьшению величины Ce аномалии.

Величина Ce аномалии уменьшается с увеличением длительности эксперимента. Минимальное значение Ce аномалии получено в результате самого длительного эксперимента $Ce/Ce^*=0.93$ при времени выщелачивания 1

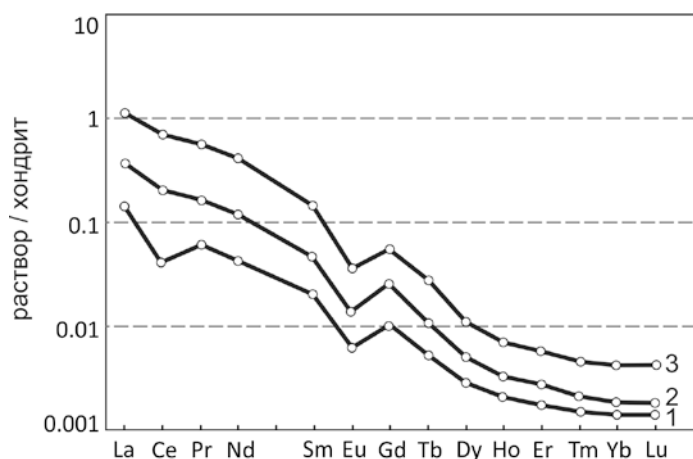


Рисунок 7. Распределение РЗЭ в экспериментальных растворах по выщелачиванию гранитоидов в кислых окислительных условиях в зависимости от времени взаимодействия: 1 – 10 мин, 2 – 1 сутки, 3 – 4 суток.

месяц; максимальное значение $Ce/Ce^*=0.67$ при длительности эксперимента 6 секунд.

Величина Ce аномалии в аутигенной компоненте коры выветривания так же будет отражать особенности растворов зоны выщелачивания гранитоидов.

При кратковременном выщелачивании дренажные растворы и соответственно

глинистая зона коры выветривания моделирует условия высокой влажности и активного дренажа зоны гипергенеза и характеризуются отрицательной цериевой аномалией.

Эксперименты с длительной экспозицией моделируют засушливые условия и характеризуются отсутствием цериевой аномалии в растворах и глинистой зоне коры выветривания.

3 Область существования дренажных растворов с преобладанием К над Na ограничена профилем выветривания.

Неорганические компоненты среды имели ключевое значение для возможности зарождения первых органических клеток на Земле. Современные представления о солевом составе древнейших океанов постулируют доминирование Na по отношению к K. Результаты биохимических исследований свидетельствуют о невозможности синтеза белка в среде с низкой концентрацией K по отношению к Na (Спирун и др., 1971; Traut, 1964; Natochin, 2010).

Эксперименты по выщелачиванию пород с растворами показали, что формирование палеопротерозойских кор выветривания происходило в кислых окислительных условиях. В процессе выщелачивания гранитоидов экспериментальными растворами значение pH увеличивается от кислого до

щелочного. Щелочность раствора увеличивалась и дренажные растворы к моменту их взаимодействия с аутигенными минералами глинистых кор выветривания в палеопротерозое имели щелочную реакцию, что подтверждается экспериментальными исследованиями, а так же полевыми наблюдениями - во всех докембрийских корах выветривания были обнаружены аутигенные карбонаты.

В экспериментальных растворах после выщелачивания гранитоидов кислым раствором при свободном доступе кислорода отношение K/Na постепенно увеличивается от 1.3 до 2.8 при увеличении времени взаимодействия раствор-порода от 10 минут до 1 месяца (табл.1). При взаимодействии глинистых минералов с щелочным раствором в окислительной обстановке K/Na отношение постепенно уменьшается от 0.7 до 0.5 с увеличением длительности эксперимента от 10 минут до 4 суток (табл.2). K/Na отношение в экспериментальных растворах, после взаимодействия с глинистой фракцией, значительно меньше чем в растворах после выщелачивания гранитоидов. Уменьшение этого отношения происходит главным образом за счет увеличения концентрации Na после взаимодействия с глинистыми минералами.

Зона выщелачивания профиля выветривания на гранитоидном субстрате в сочетании с дренажными растворами, для которых $K/Na > 1$ могут рассматриваться в качестве благоприятных факторов среды для возникновения жизни в континентальных обстановках на самых ранних этапах геологической истории Земли.

Заключение.

Результаты детальных геологических, минералого-петрографических и геохимических исследований докембрийских кор выветривания Карелии, свидетельствуют о том, что глинистые минералы аутигенной компоненты древних кор выветривания были представлены преимущественно иллит-сметитовым смешанослойным образованием.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что характер распределения РЗЭ в дренажных водах раннего докембрия определялся кислотнo-щелочным режимом и условиями дренажа, а не окислительно-восстановительным балансом в древней атмосфере.

Экспериментальное изучение кислотного выщелачивания гранитоидов показало, что при формировании кор выветривания в палеопротерозое происходит перераспределение РЗЭ между субстратом и дренажными растворами. Выщелаченные из субстрата РЗЭ сорбировались аутигенными минералами в глинистой зоне коры выветривания, в то время как, дренажные растворы, покидающие гипергенный профиль, и формирующие континентальный сток, оставались обеднены этими компонентами.

В заключение хочется добавить, что автор признает ограниченность возможностей реализуемого в диссертационном исследовании экспериментального подхода, а также необходимость расширения спектра методов, применяемых для изучения гипергенеза в палеопротерозое Фенноскандинавского щита.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации:

Klimova, Matrenichev. Mineral composition in clayey deposits of caves. Материалы конференции «New Directions of Investigations In Earth Sciences». Баку, 2007, стр.35-36.

Klimova E.V., Matrenichev V.A. Mineralogical and chemical composition of clayey deposits in caves. Материалы конференции МЕСС 2010. Будапешт, 2010. стр. 99

Климова Е.В., Алфимова Н.А., Матреничев В.А. Глинистые отложения пещер – современные аналоги древнейших гипергенных образований. Материалы конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-североуральского сегмента». Сыктывкар, 2005. С.68-70.

Климова Е.В., Алфимова Н.А. Условия континентального выветривания в докембрии. Гипергенные преобразования раннепротерозойских гранитов Лехтинской структуры (С. Карелия). Материалы конференции «Геология, полезные ископаемые и геоэкология северо-запада России», Петрозаводск, 2006. С.140-143.

Климова Е.В., Никитина М.В. Новые данные о взаимоотношении архейского фундамента и палеопротерозойского осадочного чехла в М.Янисъярвинской структуре (С. Приладожье, Карелия). Материалы конференции «Геология и геоэкология: исследования молодых». Апатиты, 2008. С. 86-89.

Климова Е.В., Матреничев В.А. Экспериментальное изучение перераспределения лантоноидов при выветривании гранитоидов. Материалы конференции «Геология, полезные ископаемые и геоэкология северо-запада России». Петрозаводск, 2009. С. 84-86.

Климова Е.В., Матреничев В.А. Распределение редкоземельных элементов в глинистых отложениях пещер. Материалы конференции «Геология, полезные ископаемые и геоэкология северо-запада России». Петрозаводск, 2009. С. 86-88.

Климова Е.В. Минеральный состав глинистых отложений пещер. Сборник статей молодых ученых ИГГД РАН, 2010. С.213-222.

Фелицын С.Б., Алфимова Н.А., Матреничев В.А., **Климова Е.В.** Распределение редкоземельных элементов в палеопротерозойских корах выветривания Балтийского щита. Сборник материалов рабочего совещания «Палеопочвы и индикаторы континентального выветривания в истории биосферы», ПИН РАН, Москва, 2010. С.23-35.

С.Б.Фелицын, Н.А. Алфимова, **Е.В. Климова**. Фракционирование РЗЭ при кислотном выщелачивании гранитоидов. Литология и полезные ископаемые, №4, 2011. С. 439-442.

Наточин Ю.В., Фелицын С.Б., **Климова Е.В.**, Шахматова Е.И. Исследование К/Na отношения в жидкостных фазах животных, при выветривании гранитоидов и среда возникновения жизни. Журнал эволюционной биохимии и физиологии. Т. 48, № 4. 2012. С.409-416.

Klimova E.V., Matrenichev V.A. Biogenic tetrad effect of clayey deposits in caves. Материалы 4-ой международной конференции «Geological Conference», Брно, 2013. С. 75.

Климова Е.В., Матреничев В.А. Биогенное воздействие на сорбцию лантаноидов глинистыми минералами пещерных отложений. Материалы 25-ой конференции «Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии» СПб, 2014. С.94-98

Матреничев В.А., **Климова Е.В.** Глинистые отложения пещер. Вестник СПбГУ. Сер.7. Вып. 4. 2015. С. 64-81.

Матреничев В.А., **Климова Е.В.** Экспериментальное моделирование условий формирования докембрийских кор выветривания. Особенности дренажных растворов и перераспределение лантаноидов в гипергенном профиле. Вестник СПбГУ. Т. 62. № 4. 2017. С. 389-408.

Таблица 1. Суммарная концентрация катионов, сумма лантаноидов, отношения элементов экспериментальных растворов, сосуществующих с гранитоидами.

Время эксперимента	$\Sigma \text{Kат}^+$, мг/л	$\Sigma \text{РЗЭ}$, мг/л	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na	Ce/Ce*
Кислые окислительные условия								
6 сек	21.10	0.077	84.76	0.45	0.25	1.33	0.93	0.67
1 мин	22.42	0.074	97.67	0.41	0.25	1.27	0.94	0.65
10 мин	23.64	0.090	87.20	0.44	0.26	1.57	1.22	0.74
1 час	28.78	0.094	83.03	0.43	0.26	1.67	1.19	0.74
1 сут	42.02	0.29	198.71	0.39	0.24	1.75	2.31	0.90
4 сут	52.12	0.97	265.82	0.36	0.25	2.05	2.87	0.95
30 сут	115.07	0.99	673.20	0.33	0.14	2.80	1.20	0.93
Кислые восстановительные условия								
10 мин	7.97	$9.5 \cdot 10^{-03}$	73.82	0.39	0.29	0.87	0.20	0.71
1 час	6.76	$6.2 \cdot 10^{-03}$	96.04	0.37	0.35	1.16	0.17	0.73
1 сут	8.77	$7.8 \cdot 10^{-04}$	6.82	0.60	0.74	1.17	0.02	0.71
4сут	7.86	$2.2 \cdot 10^{-04}$	11.81	0.58	0.92	1.70	0.01	0.68
Щелочные окислительные условия								
10 мин	4.07	$6.6 \cdot 10^{-04}$	53.28	0.78	1.64	1.06	0.03	0.81
1 час	4.43	$5.2 \cdot 10^{-04}$	40.26	0.74	1.87	1.14	0.03	0.79
1 сут	4.66	$6.3 \cdot 10^{-04}$	64.23	0.66	2.17	1.40	0.03	0.81
4 сут	11.69	$9.4 \cdot 10^{-04}$	55.08	0.53	1.77	1.81	0.03	0.81
Щелочные восстановительные условия								
10 мин	3.57	$7.2 \cdot 10^{-04}$	14.16	0.47	4.97	0.90	0.04	0.75
1 час	3.65	$4.6 \cdot 10^{-04}$	19.26	0.52	3.98	0.82	0.03	0.81
1 сут	5.75	$1.2 \cdot 10^{-03}$	20.00	0.42	6.57	1.33	0.04	0.72
4 сут	4.75	$3.9 \cdot 10^{-04}$	12.15	0.53	4.47	1.16	0.03	0.75
Нейтральные восстановительные условия								
10 мин	3.37	$2.3 \cdot 10^{-03}$	44.43	0.44	1.54	1.23	0.05	0.78
1 час	2.93	$9.6 \cdot 10^{-04}$	24.23	0.45	1.58	1.27	0.03	0.77
1 сут	4.58	$9.3 \cdot 10^{-04}$	10.93	0.53	5.81	1.31	0.07	0.81
4 сут	4.72	$5.1 \cdot 10^{-04}$	19.53	0.53	3.07	1.62	0.05	0.76

Примечание: $\Sigma \text{Kат}^+$ - суммарная концентрация главных, малых и редкоземельных элементов; $\Sigma \text{РЗЭ}$ - суммарная концентрация редкоземельных элементов. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Таблица 2. Суммарная концентрация катионов, сумма лантаноидов, отношения элементов экспериментальных растворов, сосуществующих с аутигенной компонентой.

Время эксперимента	$\sum \text{Кат}^+$, мг/л	$\sum \text{РЗЭ}$, мг/л	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na	Ce/Ce*
Кислые условия								
10 мин	40.41	$1.9 \cdot 10^{-04}$	2.09	0.58	0.03	0.38	0.02	1.14
1 час	43.93	$2.8 \cdot 10^{-04}$	2.19	0.62	0.03	0.46	0.03	1.13
1 сут	49.77	$8.5 \cdot 10^{-05}$	1.72	1.35	0.03	0.41	0.02	1.03
4 сут	65.57	$9.2 \cdot 10^{-05}$	1.24	1.49	0.02	0.31	0.02	0.98
Щелочные условия								
10 мин	22.92	$8.2 \cdot 10^{-05}$	2.57	0.73	0.06	0.33	0.02	1.12
1 час	27.40	$8.9 \cdot 10^{-05}$	1.76	1.22	0.04	0.34	0.02	1.17
1 сут	34.02	$5.5 \cdot 10^{-05}$	1.69	0.76	0.03	0.36	0.02	1.06
4 сут	44.09	$7.1 \cdot 10^{-05}$	2.47	0.76	0.03	0.38	0.02	1.10
Нейтральные условия								
10 мин	12.17	$4.5 \cdot 10^{-04}$	4.94	0.59	0.40	0.74	0.05	0.99
1 час	14.33	$5.9 \cdot 10^{-04}$	6.43	0.57	0.32	0.72	0.05	0.87
1 сут	17.69	$1.0 \cdot 10^{-04}$	10.36	0.53	0.45	0.58	0.07	0.88
4 сут	19.71	$8.9 \cdot 10^{-04}$	10.29	0.52	0.66	0.49	0.05	0.87

Примечание: $\sum \text{Кат}^+$ - суммарная концентрация главных, малых и редкоземельных элементов; $\sum \text{РЗЭ}$ - суммарная концентрация редкоземельных элементов. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Подписано в печать 27.12.2018 г	Формат 60x84 ¹ / ₁₆	Цифровая	Печ.л. 1.0
Тираж 110 экз.	Заказ № 18/12	печать	

Типография «Фалкон Принт»
(197101, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Пушкарская, д. 41, литер Б,
Тел. 8 (812) 313-26-39, сайт: falconprint.ru)

