МГУ имени М.В. Ломоносова

Лаборатория экспериментальной геохимии

№ госрегистрации
121071200143-2

УТВЕРЖДАЮ
Директор/декан
_____
_____
«__» декабря 2022 г.

УДК
550.4.02 Практическая и экспериментальная геохимия

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:
Экспериментальные исследования форм нахождения, адсорбции, миграции и геохимических циклов микроэлементов в гидротермальных системах и водах континентальной литосферы
(промежуточный)

Зам. директора/декана
по научной работе
_____
«27» декабря 2022 г.

Руководитель темы
Алехин Ю.В.
_____
«26» декабря 2022 г.

Москва 2022

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:
заведующий лабораторией, кандидат геолого-минералогических наук, доцент/с.н.с. по специальности _____ (Алехин Ю.В.)

Исполнители темы:
научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук _____ (Борисова А.Ю.)

научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук _____ (Гришанцева Е.С.)

_____ (Копылова И.М.)

инженер 1-ой категории _____ (Макарова М.А.)

научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук _____ (Николаева И.Ю.)

старший научный сотрудник, кандидат географических наук _____ (Савенко А.В.)

_____ (Самсонов А.Е.)

научный сотрудник _____ (Тарнопольская М.Е.)

ассистент, кандидат геолого-минералогических наук _____ (Фяйзуллина Р.В.)

инженер 1-ой категории, кандидат геолого-минералогических наук _____ (Хвостикова Е.А.)

РЕФЕРАТ

Ключевые слова:
развитие экспериментальных и теоретических исследований геохимических процессов при участии и доминировании фаз коллоидной размерности
Ключевые слова по-английски:
development of experimental and theoretical studies of geochemical processes with the participation and dominance of the phases of the colloidal dimension

Основные результаты исследований, полученные сотрудниками лаборатории экспериментальной геохимии в 2022 году по направлениям: 1. Выяснены закономерности миграции адсорбированных химических элементов твердого речного стока и их роли в трансформации стока растворенных веществ. Разработана методика экспериментального моделирования сорбционно-десорбционных процессов в зоне смешения речных и морских вод, исключающая определение абсолютных концентраций адсорбированных химических элементов. 2. Изучены особенности геохимии фосфора в материковом стоке в составе растворенных и твердых веществ. Систематизированы и обобщены данные по гидрохимии фосфора в материковом стоке растворенных и твердых веществ с отдельным рассмотрением процессов трансформации стока в устьевых областях рек. 3. Проведено экспериментальное изучение абсорбционных свойств глин майкопской серии и глин, прошедших этапы преобразования в грязевулканической системе, в отношении ртути (II). Получены кинетические кривые адсорбционного процесса; выполнена математическая обработка полученных экспериментальных данных. 4. Выполнено экспериментальное исследование форм переноса палладия и золота гидротермальными растворами и флюидами. 5. Выявлены геохимические закономерности распределения и определена роль различных факторов латеритного бокситообразования. 6. Выполнены эксперименты для установления возможностей применения теста SBET для оценки биодоступности тяжелых металлов из донных осадков (на примере Иваньковского водохранилища).

ВВЕДЕНИЕ

Целью данного этапа являлось изучение процессов мобилизации и перераспределения химических элементов между взвешенными и растворенными фракциями поверхностного стока на водосборах рек, которые являются исходной стадией формирования геохимического состава осадочных отложений и пород. Для достижения поставленных целей применялись современные аналитические методы (метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой), выполнены экспериментальные и натурные исследования распределения микроэлементов океане, в устьях средних и малых рек, разработаны методики экспериментального моделирования сорбционно-десорбционных процессов в зоне смешения речных и морских вод и процессов трансформации стока в устьевых областях рек. Формы нахождения химических элементов не только определяют их участие в миграционных процессах в зоне гипергенеза, но и влияют на их биодоступность для живых организмов, поэтому нами были начаты эксперименты по оценке биодоступности тяжелых металлов, связанных с мелкодисперсной фракцией донных осадков. Отдельным направлением исследований являлось исследование форм нахождения золота и палладия в гидротермальных системах и определение основных параметров определяющих процессы переноса гидротермальными растворами и флюидами для установления условий их накопления. Золото и палладий являются важными стратегическими металлами, и изучение условий накопления золота и палладия в гидротермальных растворах продолжает оставаться актуальным в настоящее время. Изучение базовых факторов, которые контролируют направленность эволюции всех гидрогеохимических процессов в системе вода-порода, при образовании латеритных кор выветривания позволяют решать как практические задачи (выявление и подсчет ресурсов и запасов бокситов), так и разработать генетическую классификацию бокситов и сопутствующих пород. Месторождения бокситов, традиционно являвшиеся основным источником алюминия, как правило, не рассматриваются как потенциальный источник РЗЭ. Однако, многие месторождения бокситов обогащены РЗЭ.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Основные результаты научной работы второго этапа госбюджетной темы лаборатории по направлениям: 1. Выяснение закономерностей миграции адсорбированных химических элементов твердого речного стока и их роли в трансформации стока растворенных веществ. Разработана методика экспериментального моделирования сорбционно-десорбционных процессов в зоне смешения речных и морских вод, исключающая определение абсолютных концентраций адсорбированных химических элементов. При использовании образцов пресноводного терригенного материала, близких по минералогическому составу к таковому для взвешенного вещества рек мира, получены количественные характеристики ионообменной трансформации глобального стока растворенных веществ при проникновении терригенного материала в морскую среду. Реальное поступление кальция в океан в результате десорбции с твердых веществ речного стока возрастает на 8.3–8.7%, тогда как натрия, калия и магния снижается на 14.0–14.6, 22.2–23.3 и 3.0–3.2% от их выноса в составе водного речного стока. Для микроэлементов сорбционно-десорбционные процессы приводят к увеличению стока растворенных форм марганца, кобальта, никеля, кадмия, таллия, бария и аммония на 98.6–103.5, 20.6–21.6, 3.8–4.0, 15.6–16.5, 4.7–4.9, 20.3–21.3 и 0.8% и к уменьшению стока растворенных форм свинца и цезия на 9.1–9.4 и 2.6–2.8%. 2. Изучение геохимии фосфора в материковом стоке растворенных и твердых веществ. Систематизированы и обобщены данные по гидрохимии фосфора в материковом стоке растворенных и твердых веществ с отдельным рассмотрением процессов трансформации стока в устьевых областях рек. Установлено, что атмосферные выпадения, которые многие авторы считают важным источником фосфора в речном стоке, не связанным с процессами мобилизации на водосборах, в действительности содержат фосфор почвенно-растительного рециклинга. Проведен анализ соотношения масс фосфора, находящегося в сорбированной форме и форме собственных минералов. Показано, что максимальная масса сорбированного фосфора лимитируется растворимостью его наиболее устойчивых минералов. Минимальные концентрации растворенного минерального и общего фосфора наблюдаются в реках арктического и субарктического пояса; максимальные – в наиболее густонаселенном умеренном поясе и зоне сухих тропиков и субтропиков. В водах первичной гидрографической сети концентрация фосфора обнаруживает прямую взаимосвязь с плотностью населения на водосборах, минерализацией речных вод и плотно коррелирует с содержанием азота. Обосновано предположение, согласно которому хозяйственная деятельность является одним из главных факторов формирования речного стока фосфора. Обобщение собственных и многочисленных литературных данных по поведению фосфора на геохимическом барьере река–море позволило сделать вывод о неконсервативном распределении фосфора, в большинстве случаев связанном с биологическими продукционно-деструкционными процессами. Консервативное поведение фосфора наблюдается только в сильно загрязненных устьях рек с аномально высокими концентрациями этого элемента. 3. Экспериментальное изучение адсорбционных свойств глин майкопской серии и глин, прошедших этапы преобразования в грязевулканической системе, в отношении ртути (II). Получены кинетические кривые адсорбционного процесса; выполнена математическая обработка полученных

экспериментальных данных с помощью математических моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Тота, характеристические параметры которых определены при использовании нелинейного критерия хи-квадрат (χ2). В результате проведенных исследований показано: 1. В эксперименте по изучению кинетики адсорбции ртути на глинах майкопской серии и преобразованных в ходе процессов грязевого вулканизма глинах при соотношении масс сорбента и раствора 1:900 адсорбционное равновесие наступает спустя 4 суток при активном перемешивании. 2. Экспериментальные данные по адсорбции ртути из NaCl-NaHCO3 раствора на природных сорбентах лучше всего описываются уравнениями Редлиха-Петерсона и Тота, что свидетельствует о преимущественно химической природе адсорбции и что адсорбционные центры не одинаковы по своим свойствам. 3. Процесс адсорбции ртути на глинах майкопской серии происходит интенсивнее, чем на глинах, преобразованных в ходе процессов грязевого вулканизма. Это связано, скорее с тем, что глины майкопской серии подвержены набуханию в большей степени, чем измененные глины. Результат изучения адсорбционных свойств природных материалов согласуется с известными данными о том, что грязевулканический процесс сопровождается наличием иллит-смектитового перехода, когда пористые и пластичные смектиты в результате гидрослюдизации сменяются иллитами. Глины майкопской серии, содержащие в своем составе большое количество смектитов, сорбируют ртуть, затем погружаются в зону грязевулканического очага и преобразуются, в результате чего происходит переход смектита в иллит и высвобождение ртути, которая дальше начинает собственное поведение в грязевулканической системе. Предполагается, что ртуть выносится преимущественно в метановой газовой фазе. 4. Экспериментальное исследование форм переноса палладия гидротермальными растворами и флюидами. Золото и палладий являются важными стратегическими металлами, и изучение условий накопления золота и палладия в гидротермальных растворах продолжает оставаться актуальным в настоящее время. Целью данного этапа работы являлась исследование форм нахождения металлов в гидротермальных системах. Для этого был проведен масс-спектральный анализ экспериментальных растворов палладия и золота. Была разработана методика определения Pd методом ICP-MS и проанализировано 86 проб. Была разработана методика определения Au и As методом ICP-MS и проанализировано 58 проб. Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в последнее время имеет главенствующее значение среди инструментальных методов многоэлементного анализа элементов - примесей в различных по составу и происхождению образцах, благодаря высокой инструментальной чувствительности, экспрессности, и широкому развитию инструментальной базы. Поэтому большая часть анализов состава экспериментальных проб выполнена методом ИСП-МС. Исследована растворимость Pd в флюидах HCl/NaCl (концентрация NaCl варьировала от 0,2 до 3,77 моль/(кг * H2O) и HCl – от 0,02 до 0,1 моль/(кг * H2O) при 450°C/1000 бар. Опыты проведены в восстановительных условиях по реакции Pd+2HCl+2Cl– =PdCl42– + H+(1) со значением lg K°Pd= –4,0±1,6. Опыты с максимальным содержанием H (m(H2) >0,05) дают значение lg K°Pd = –3,3±0,6, что, по-видимому, является наиболее убедительным. Эксперимент со сплавом Au-Pd по реакции Pd + 2AuCl2– = 2Au + PdCl42- позволяет вычислить эту величину для реакции (1) как lg K°Pd = –5,5. На основании этих данных можно предположить, что истинное

значение константы реакции (1) при 450 °C/1000 бар изменяется от –5,5 до –3,3. Данные свидетельствуют о значительном гидротермальном переносе Pd в кислых хлоридных и хлоридно-сульфидных растворах при высоких (сверхкритических) температурах и давлениях. Экспериментальное исследование форм переноса золота. Методом масс-спектрометрии с ионизацией вещества индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре высокого разрешения Element-2 (Thermo) изучены концентрации золота и мышьяка в природном пирите богатых золотом сульфидных руд месторождений Дарасунского рудного поля и в синтетическом пирите, выращенном из насыщенного по золоту раствора. Непосредственно перед анализом пробы разбавлялись 3% раствором HNO3 согласно ожидаемым концентрациям в экспериментальных растворах. В качестве внутреннего стандарта использовался In. Установлено, что основными параметрами, определяющими растворимость золота в пирите, являются T, соленость флюида и концентрация мышьяка. Основными критериями, влияющими на поведение Au в золотоносном пирите месторождений Дарасунского рудного поля, можно рассматривать: кристаллизацию из ненасыщенных по Au флюидов, перекристаллизацию и укрупнение первичного пирита с высвобождением Au в виде металла, разницу в температуре и содержании растворенных хлоридов. 5. Изучение геохимических закономерностей распределения и роли различных факторов латеритного бокситообразования. Месторождения бокситов, традиционно являвшиеся основным источником алюминия, как правило, не рассматриваются как потенциальный источник РЗЭ. Однако, многие месторождения бокситов обогащены РЗЭ. Центральное месторождение бокситов на территории РФ является уникальным геологическим объектом. На нем присутствуют как исходные, латеритные бокситы, так и продукты их переотложения, осадочные бокситы. Сравнительная характеристика остаточных латеритных бокситов in situ и латеритно-осадочных образований, изучение морфологии рудообразующих минералов бокситов и их состава дало возможность максимально достоверно восстановить генезис латеритных профилей и осадочных бокситоносных отложений, что имеет универсальное значение для познания подобных гипергенных полезных ископаемых. На примере месторождения Центральное Чадобецкого поднятия показана перспектива использования бокситов для попутного извлечения РЗЭ при их добыче. Крупнейшую в Мире бокситоносную провинцию Фута Джалон-Мандинго (ФДМ) в Западной Африке можно считать наиболее благоприятной природной моделью (условия и направленность геохимических процессов) крупномасштабного формирования бокситоносных латеритных покровов. Анализ влияния различных факторов бокситообразования на столь обширной фактической базе обеспечивает наиболее высокую надежность выводов и конкретных положений о процессах латеритного бокситообразования. Формирование бокситоносных латеритных кор выветривания (БЛКВ) происходит на поверхности Земли, где с алюмосиликатным материнским субстратом (с литосферой) взаимодействуют остальные три геосферы: гидросфера, биосфера и атмосфера. И каждая из этих четырех геосфер в большей или меньшей степени вносит определенный вклад в возможность формирования и особенности строения бокситоносного профиля выветривания, а также контролирует распределение и качество бокситов в латеритных покровах. В пределах провинции ФДМ сочетаются: благоприятный по составу алюмосиликатный материнский субстрат (алевро-аргиллитов и долеритов);

длительное (как минимум с позднего мела) воздействие тропического климата; преобладание положительной пульсационной геодинамики в регионе, определившей благоприятные геоморфологические условия (фрагменты - бовали лестницы разновысотных и разновозрастных выровненных поверхностей), а также гидродинамическая, гидрохимическая и биохимическая обстановка в профиле латеритного выветривания. Режимные гидрогеологические и гидрохимические исследования, а также специальные наблюдения за изменениями газового режима – подземной атмосферы, в сочетании с детальным минералого-петрографическим и химическим изучением продуктов выветривания впервые позволило надежно установить пространственное соответствие и генетическую связь зональности латеритного бокситоносного покрова с изменением гидрогеологического и газового режимов, а также метасоматическую сущность процессов выветривания. Главным реагентом и транспортом для перераспределения вещества являются поровые растворы, которые образуют медленно просачивающийся гидравлический фронт, активно взаимодействуя с растительными остатками и биотой. Содержанием химических элементов в растворе контролируется образование вторичных минеральных продуктов, то есть состав воды является главным фактором вторичного минералообразования, который в свою очередь определяется интенсивностью водообмена. Интенсивность водообмена – это базовый фактор, который контролирует направленность эволюции всех гидрогеохимических процессов в системе вода-порода, и в особенности, при образовании латеритных кор выветривания. Для понимания общей геохимической направленности процессов в пределах латеритного автономного ландшафта, был выявлен типоморфный химический элемент – трехвалентное железо. Главными определяющими факторами степени благоприятности материнского алюмосиликатного субстрата являются железистый модуль (Al2O3/Fe2O3). Длительное стадийное изучение бокситов на большой площади позволило наряду с решением главных практических задач (выявлением и подсчетом ресурсов и запасов бокситов) значительно продвинуться в понимании закономерностей распределения и роли главных факторов латеритного бокситообразования в данном регионе, а также разработать генетическую классификацию бокситов и сопутствующих пород. 6. Применение теста SBET для оценки биодоступности тяжелых металлов из донных осадков Иваньковского водохранилища. Для прогнозирования токсического воздействия тяжелых металлов на живые организмы в практике экологических и биогеохимических исследований применяют различные лабораторные тесты. Одним из них является SBET (Simplified Bioaccessibility Extraction Test), который широко используется для оценки биодоступности тяжелых металлов из загрязненных почв. Получены результаты применения процедуры SBET для оценки биодоступности тяжелых металлов (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) донных осадков Иваньковского водохранилища. Тест проводили для мелкодисперсной фракции (размер частиц менее 0.1 мм) донных осадков, обладающей наибольшей проникающей способностью и доступностью для гидробионтов-фильтраторов. Экстракцию биодоступных форм металлов проводили 0,4 М раствором глицина, доведенным до pH=1,5 соляной кислотой, при температуре 370 С. Оценку концентрации металлов в экстрактах и твердой фазе образцов выполняли методом ИСП-МС (с предварительным разложением твердых образцов методом спекания). Содержание биодоступных форм металлов в донных осадках соста-

вило для Fe и Cr 4-12%, для Co и Ni 16-24%, для Cd, Cu, Pb, Zn, Mn 60-80% от валового содержания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения исследований были получены следующие выводы: 1. Изучение закономерностей миграции химических элементов адсорбированных на взвешенном веществе рек показало, что при поступлении терригенного материала в морскую среду в результате процесса десорбции возрастает поступление Ca, а поступление Na, K, Mg, напротив, снижается от их выноса в составе водного речного стока. За счет сорбционно-десорбционных процессов значительно увеличивается сток растворенных форм Mn, Co, Ni, Tl, Ba, NH4 и уменьшается растворенный сток Pb, Cs. 2. Хозяйственная деятельность на территории водосбора является одним из главных факторов формирования речного стока фосфора. Поведение P на геохимическом барьере река-море подчиняется неконсервативному распределению, которое связано с продукционно-деструкционными процессами на водосборе. Для устьев рек, находящихся под антропогенным влиянием, с аномально высокими концентрациями этого элемента, характерно консервативное поведение P. 3. Экспериментальные данные по адсорбции ртути из раствора NaCl-NaHCO3 на природных сорбентах лучше всего описываются уравнениями Редлиха-Петерсона и Тота, что свидетельствует о преимущественно химической природе адсорбции и что адсорбционные центры не одинаковы по своим свойствам. Процесс адсорбции ртути на глинах майкопской серии происходит интенсивнее, чем на глинах, преобразованных в ходе процессов грязевого вулканизма, что связано, с их минералогическим составом и с тем, что глины майкопской серии подвержены набуханию в большей степени, чем измененные глины. 4. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о значительном гидротермальном переносе Pd в кислых хлоридных и хлоридно-сульфидных растворах при высоких (сверхкритических) температурах и давлениях. Экспериментальное исследование форм переноса золота показало, что главными процессами, влияющими на поведение Au в золотоносном пирите месторождений Дарасунского рудного поля, являются: кристаллизация из ненасыщенных по Au флюидов; перекристаллизация и укрупнение первичного пирита с высвобождением Au в виде металла, разница в температуре и содержании растворенных хлоридов. 5. Изучение геохимических закономерностей распределения и роли различных факторов латеритного бокситообразования на примере месторождении бокситов Центральное Чадобецкого поднятия (в РФ) и в провинции Фута Джалон-Мандинго (в Западной Африке) показало, что интенсивность водообмена является базовым фактором, который контролирует направленность эволюции всех гидрогеохимических процессов в системе вода-порода при образовании латеритных кор выветривания. Главным реагентом и транспортом для перераспределения вещества являются поровые растворы, которые образуют медленно просачивающийся гидравлический фронт, активно взаимодействуя с растительными остатками и биотой. Интенсивность водообмена определяет содержание химических элементов в поровом растворе и соответственно является главным фактором вторичного минералообразования. Трехвалентное железо может использоваться как типоморфный элемент для выявления геохимической направленности процессов в пределах автономного латеритного ландшафта. Показана перспектива использования бокситов для попутного извлечения РЗЭ при их добыче. 6. Самое высокое содержание биодоступных форм металлов в донных осадках Иваньи

ковского водохранилища было получено для Cd, Cu, Pb, Zn, Mn. Для Fe, Cr, Co и Ni доля биодоступных форм не превышает 24%. Результаты исследований были опубликованы в 17 статьях и монографии, а также доложены на 7 Международных и Всероссийских конференциях. Для выполнения исследований были привлечены средства гранта РФФИ № 20-05-00802-а “Трансформация химического состава материкового стока растворенных веществ в устьевых областях рек России: эмпирические закономерности и физико-химические механизмы” (2020–2022 гг., руководитель Савенко А.В.). Савенко А.В. присуждена премия по Программе развития МГУ в номинации “Выдающиеся научные статьи”. Исполнители госбюджетной темы принимали активное участие в учебном процессе на геологическом и географическом факультетах МГУ. Сотрудники читали лекции по курсу “Морская геохимия” студентам 5-го курса кафедры геохимии геологического факультета МГУ; проводили лабораторный практикума по курсу “Основы гидрохимии” у студентов 2-го курса кафедры океанологии географического факультета МГУ; читали лекции и проводили семинары по курсу «Основы биогеохимии» для студентов магистратуры, обучающихся по программе «Экологическая геология» и по курсу «Биогеохимия» для студентов 4 курса кафедры геохимии геологического факультета МГУ; читали лекции и проводили практические занятия по курсу «Методы аналитической химии» и «Практикум по методам анализа вещества» для студентов 3 курса кафедры геохимии и студентов 3 курса профиля «Экологическая геология»; проводили семинарские занятия по курсу «Физическая геохимия» для студентов 3 курса геохимического отделения; читали лекции и проводили семинарские занятия по курсу «Основы физической геохимии» для студентов 3 курса профиля «Экологическая геология»; осуществляли научное руководство дипломными и курсовыми работами студентов геохимического направления геологического факультета МГУ.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Объем финансирования темы в 2022 году
Таблица А.1

Источник финансирования	Объем (руб.)	
	Получено	Освоено собственными силами
Денежные средства в виде субсидии на выполнение фундаментальных научных исследований в соответствии с госзаданием МГУ, часть 2 (р. 01 10)	6 603 000,0	6 603 000,0