

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ХИМИЧЕСКОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ ГРАНИТОИДОВ

© 2013 г. С. Б. Фелицын, Н. А. Алфимова, Е. С. Богомолов

*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
E-mail: felitsyn@peterlink.ru*

Поступила в редакцию 16.11.2012 г.

В результате воздействия на породообразующие минералы гранитоидов (плагиоклазы, калиевые полевые шпаты и биотит) закисленных атмосферных осадков происходит вынос калия из калиевых полевых шпатов. В зонах кристаллов плагиоклаза и КППШ, имевших контакт с атмосферными осадками, отмечается наличие радионуклида ^{90}Sr , в центральных частях тех же кристаллов ^{90}Sr отсутствует. Установлена вариация величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в различных частях кристаллов полевых шпатов, имевших контакт с метеорными водами на протяжении 50–200 лет, многократно превышающие изменчивость изотопного состава стронция в процессах магматической кристаллизации полевых шпатов из гранитоидного расплава. Показана возможность формирования водных сред с величиной $\text{K}/\text{Na} > 1$ при континентальном химическом выветривании гранитоидов под воздействием закисленных атмосферных осадков.

Ключевые слова: *химическое выветривание, изотопный состав стронция, низкотемпературные ионно-обменные реакции.*

Более высокая подвижность “кальциево-натровых соединений” по сравнению с “магнезиально-калиевыми” на ранних этапах выветривания установлена в работах по изучению процессов выветривания и почвообразования [6]. Подобный миграционный ряд не всегда проявлен в континентальных обстановках химического выветривания и может меняться в зависимости от состава пород субстрата, климатических условий, состава дренажных вод и т.п. Например, разрушение породообразующих минералов в основании профиля выветривания на вулканомиктовом песчанике в условиях слабокислой среды и среднегодового уровня осадков 2000 мм/год сопровождается выносом кальция и железа [15], при этом содержание Na и K практически не меняется, поскольку имеет место перераспределение данных элементов между минералами породы субстрата и аутигенной глинистой фазой. Исследование состава вулканитов основного состава Малого Кавказа и Байкальской рифтовой зоны, находившихся в субэвральных обстановках и различных климатических условиях в течение сотен тысяч–тысяч лет, показало уменьшение содержания кальция, магния, фосфора и калия в периферических (1–5 см) зонах блоков первичной отдельности [10, 11]. Интенсивность выноса перечисленных элементов прямо пропорциональна величине среднегодового уровня осадков и кислотности дренажных вод. На основании распределения элементов в блоках столбчатой от-

дельности в базальтах Джидинского лавового поля ряд подвижности щелочных и щелочноземельных элементов имеет вид $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{K}$, и подобная последовательность связана с разрушением темноцветных минералов вблизи первичных трещин отдельности.

В настоящее время антропогенная эмиссия оксидов серы и азота приводит к закислению атмосферных осадков до величин $\text{pH} < 3.0$ на расстоянии в десятки км от источника загрязнения [2]. Наличие в атмосфере современных мегаполисов продуктов гидратации оксидов серы и азота определяет кислотный характер химического выветривания горных пород, использованных при строительстве. Получение оценок скорости химического выветривания на основе интенсивности разрушения горных пород исторических зданий началось в XIX в.; основное внимание уделялось скорости образования аутигенных минералов. Ранние стадии химического разрушения породообразующих минералов, при которых не происходит утраты декоративных или конструктивных свойств горных пород, в подобных исследованиях не рассматривались, как не представляющие практического значения.

В настоящей работе приведены данные по изменению химического состава некоторых породообразующих минералов горных пород архитектурных сооружений в результате воздействия на них метеорных вод в течение последних 50–200 лет. Целью работы является установление степени моди-

фикации элементного и изотопного состава породообразующих минералов гранитоидов на ранних стадиях химического выветривания при взаимодействии со слабокислыми атмосферными осадками в условиях современного мегаполиса.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материал для исследования представляет собой фрагменты надгробий некрополя Александро-Невской лавры в Санкт-Петербурге (Государственный музей городской скульптуры, учреждение Комитета по культуре Администрации Санкт-Петербурга) и детали декоративной облицовки здания завода “Светлана”. Изучен состав образцов надгробий Н.А. Шарова (памятник 1800-х гг.), надгробий С.А. Зотовой и Ростовцевых (оба памятника изготовлены в 1840-х гг.). Выбор объектов определен наличием достоверной информации об отсутствии физической и/или химической очистки их поверхностей в течение всего времени бытования сооружений. Памятник Шарова изготовлен из средне-мелкозернистого гранита серого цвета, принадлежащего к гранитам сердобольской группы (PR₁) одного из островов Ладожского озера, памятники Зотовой и Ростовцевых – из крупнозернистого темно-розового микроклинового гранита-рапакиви (PR₂) Питерлакского месторождения Выборгского массива Карельского перешейка.

Образец декоративной облицовки здания завода “Светлана” представляет собой необработанный кусок лабрадорита 25 × 10 × 5 см протерозойского Коростеньского плутона (месторождения Черняховского района Житомирской обл., Украина) и фрагмент плиты из серых мелкозернистых гранитов. По текстурно-структурным характеристикам граниты могут быть отнесены к раннепротерозойским интрузиям из месторождений в районе г. Выборга. Строительство сооружений комплекса завода “Светлана” со вставками из горных пород завершено в 1963 г., и обработка поверхности декоративной облицовки с помощью физических или химических способов очистки не проводилась.

Образцы изучены с помощью растрового электронного микроскопа АВТ-55 с микронной приставкой Link AN 10000/85S в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (Санкт-Петербург). Для определения элементного состава осуществлялось сканирование по площади 25 × 25 мкм в различных частях отдельных кристаллов главных породообразующих минералов – плагиоклазов, калиевых полевых шпатов и биотита. Средняя относительная ошибка определения концентраций элементов составляет не более 10 отн. % в диапазоне содержаний 0.1–1.0 вес. % и не более 5 отн. % при концентрации 1.0–10.0 вес. %. Изучено содержание породообразующих элементов в центральной зоне отдельного кристалла и в зоне ~ 300 мкм того же

кристалла, являющейся внешней поверхностью образца и имевшей контакт с метеорными водами.

Содержание стронция определено методом изотопного разбавления при помощи добавления в предварительно растертые навески образцов известного количества моноизотопного трасера ⁸⁴Sr. Затем подготовленные таким образом пробы разлагались в смеси азотной и плавиковой кислот. Выделение стронция производилось путем катионообменной хроматографии на смоле марки AG50W-X8. Измерение изотопного состава стронция осуществлялось на мультиколлекторном масс-спектрометре TRITON в статическом режиме в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (Санкт-Петербург). Коррекция на изотопное фракционирование стронция производилась при помощи нормализации измеренных значений по отношению ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr = 8.37521. Нормализованные отношения приводились к значению ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.71025 в международном изотопном стандарте NBS-987.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Изучение образцов с помощью растровой электронной микроскопии показало отсутствие видимых различий в кристаллах минералов во внешних зонах образцов, имевших контакт с атмосферой, и внутренних, не имевших такого контакта. Не обнаружено признаков физической дезинтеграции минералов, трещиноватости и новообразованных минеральных фаз во внешних зонах кристаллов (рис. 1).

Имеет место закономерное изменение состава в пределах отдельных минералов: зона (около 300 мкм) кристаллов микроклина, прилегающая к внешней поверхности блока и контактирующая с метеорными водами, содержит меньше калия и больше – алюминия, натрия и кальция по сравнению с центральной зоной кристаллов (табл. 1). Внешняя зона плагиоклазов (An 10–30%) содержит больше алюминия и кальция и меньше – натрия и калия по сравнению с центром. Изучение с помощью растровой электронной микроскопии краевых зон кристаллов микроклина, в которых содержание Са и Na выше, чем в центральных зонах, показало отсутствие кальцита и микропертитовых вростков альбита при увеличении в 4000–5000 раз. Изменение состава наблюдается только в зоне, омываемой метеорными водами; различия в составе между центральной и периферическими зонами, не имевшими контакта с осадками, отсутствуют. Значимых отличий в составе различных зон кристаллов биотита, имевших контакт с атмосферными осадками в течение 50–200 лет, не обнаружено.

Проведенное в 2011 г. исследование изотопного состава стронция в отдельных кристаллах лабрадора из пород декоративной облицовки завода “Светлана” и в КПШ надгробий выявило наличие изотопа ⁹⁰Sr в слое толщиной 300 мкм, имевшем контакт

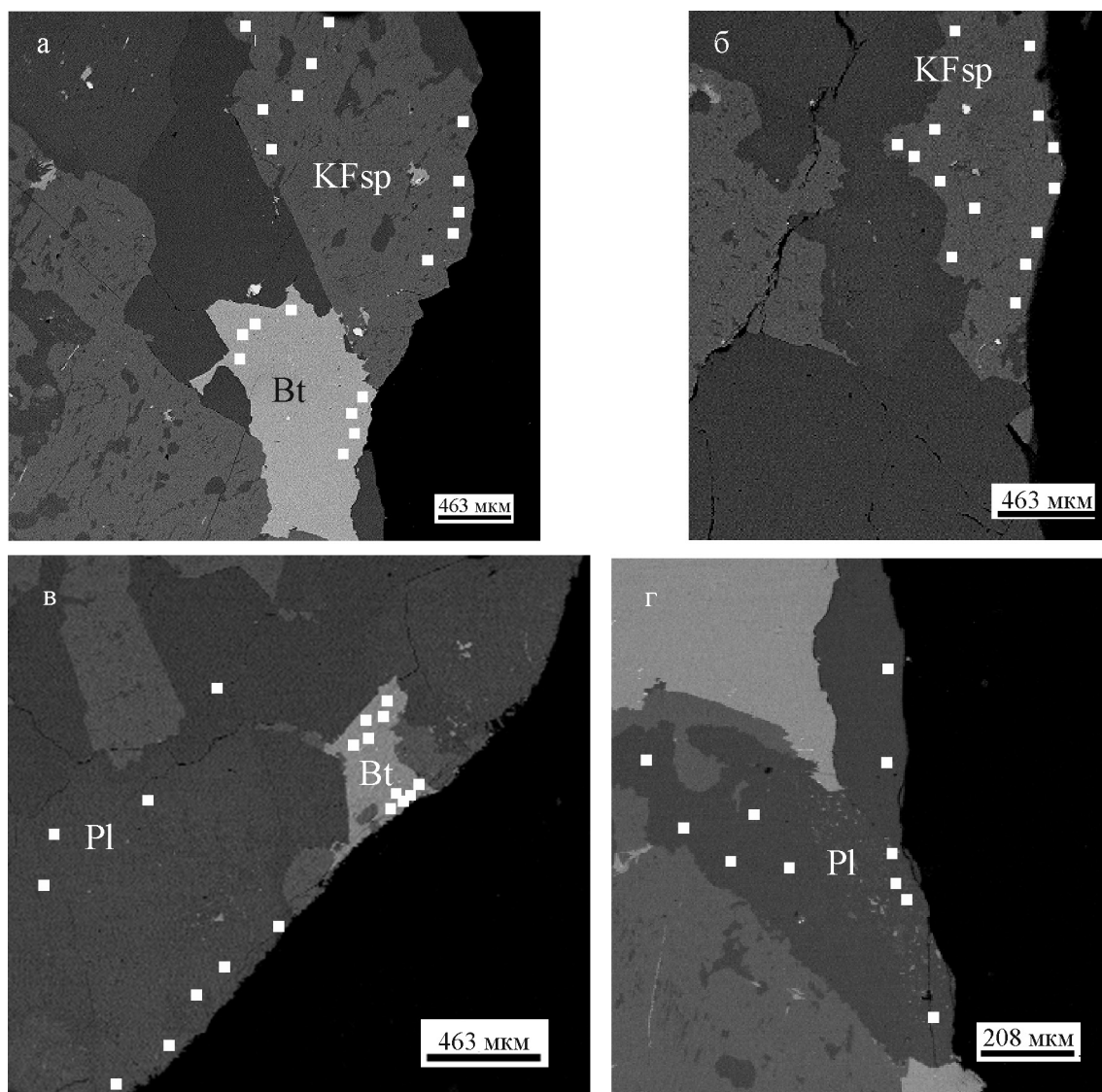


Рис. 1. Гранитоиды из архитектурных сооружений Санкт-Петербурга, имевших контакт с метеорными водами.

а – надгробие Н.А. Шарова, памятник 1800-х гг.; б – надгробие А.И., И.И. и А.М. Ростовцевых, памятник 1840-х гг.; в – деталь облицовки здания завода “Светлана”, 1963 г.; г – деталь облицовки здания завода “Светлана”, 1963 г.

KFsP – калиевый полевой шпат, Pl – плагиоклаз, Bt – биотит. Белые квадраты – точки, в которых определялось содержание главных элементов.

с метеорными водами в течение последних 45 лет (табл. 2). На расстоянии более 300 мкм от внешней поверхности кристалла лабрадора изотоп ^{90}Sr не обнаружен. Также не обнаружен ^{90}Sr в центральных частях плагиоклазов (An 10–30%) ограды завода “Светлана” и в КПШ надгробий мемориального некрополя Александро-Невской лавры.

В плагиоклазах горных пород, не имевших контактов с метеорными водами, отличий в составе внешних и внутренних частей кристаллов не обнаружено. Для сооружения надгробия И.Р. Тарханова (постройка 1912 г.) в некрополе Александро-Невской лавры использован кайнозойский анортит одного из месторождений Малого Кавка-

за, размер отдельных кристаллов анортита составляет 5–7 см. Изучен состав анортитов из внутренней части склепа, не подвергавшихся воздействию атмосферных осадков. По результатам микрозондового анализа, среднее содержание Са в краевой (300 мкм) зоне подобных кристаллов составляет 10.5 вес. % ($n = 7$), в центральной части – 10.6 вес. % ($n = 8$), Na – 5.7 и 5.6%, соответственно, содержание калия также одинаковое в центральных и краевых зонах (0.22 вес. %).

Результаты Rb-Sr анализа внешних и внутренних зон исследованных кристаллов представлены в табл. 3. В лабрадорах из ограды завода “Светлана” краевые зоны кристаллов имеют меньшие содержа-

Таблица 1. Содержание элементов в минералах, вес.%

Объект	Минерал	Зона	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	сумма
Надгробие Зотовой	калиевый полевой шпат	центр (n = 6)	65.4	н.о.	18.5	0.23	н.о.	н.о.	13.2	2.4	99.73
		край (n = 4)	66.2	н.о.	18.4	0.19	н.о.	0.18	11.9	3.6	100.4
Надгробие Ростовцевых	калиевый полевой шпат	центр (n = 8)	66.4	н.о.	17.7	0.21	н.о.	н.о.	13.5	2.3	100.1
		край (n = 8)	65.8	н.о.	18.3	0.22	н.о.	0.13	11.9	3.8	100.1
Надгробие Шарова	биотит	центр (n = 5)	36.1	2.7	16.5	23.3	7.6	н.о.	9.5	н.о.	96.0
		край (n = 6)	36.1	2.9	16.0	23.1	7.6	н.о.	9.4	н.о.	95.4
Здание завода "Светлана"	плагиоклаз	центр (n = 9)	55.8	0.12	27.3	н.о.	н.о.	9.9	0.62	6.1	99.8
	An = 50-70%	край (n = 10)	54.4	0.07	28.2	н.о.	0.23	11.0	0.52	5.0	99.3
	плагиоклаз	центр (n = 5)	60.3	н.о.	23.4	н.о.	н.о.	5.3	0.47	8.3	97.8
	An = 10-30%	край (n = 4)	60.3	0.08	24.3	0.11	н.о.	7.2	0.41	7.3	99.7
	плагиоклаз	центр (n = 8)	68.1	н.о.	19.5	н.о.	н.о.	0.31	0.26	11.2	99.4
	An = 10-30%	край (n = 7)	67.3	н.о.	20.5	0.12	н.о.	1.6	0.15	10.5	100.2
	биотит	центр (n = 4)	33.8	4.0	13.5	32.5	2.1	н.о.	9.2	н.о.	95.5
		край (n = 4)	33.5	4.1	13.5	33.3	2.4	н.о.	9.2	н.о.	96.4
	биотит	центр (n = 6)	34.6	4.2	13.6	32.0	2.4	н.о.	9.2	н.о.	96.3
		край (n = 5)	33.7	4.5	13.7	32.6	2.2	н.о.	9.2	н.о.	96.2
	калиевый полевой шпат	центр (n = 8)	65.1	0.04	18.1	н.о.	н.о.	н.о.	15.6	0.36	99.2
		край (n = 6)	66.1	н.о.	18.5	н.о.	н.о.	н.о.	15.2	0.64	100.4
	калиевый полевой шпат	центр (n = 6)	64.7	0.16	17.6	н.о.	н.о.	н.о.	16.6	0.32	99.4
		край (n = 7)	65.4	0.12	18.2	н.о.	н.о.	н.о.	15.5	0.49	99.6

Примечание: центр – центральная часть образца, край – часть образца, контактировавшая с атмосферными осадками, н.о. – ниже предела обнаружения, n – количество проб.

Таблица 2. ⁹⁰Sr в полевых шпатах из архитектурных сооружений Санкт-Петербурга

Объект, минерал	Sr, мкг/г	Rb, мкг/г	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	⁹⁰ Sr/ ⁸⁶ Sr	⁹⁰ Sr, нг/г
Здание завода "Светлана", плагиоклаз An = 50–70%	625.4	4.36	0.703940 ± 5	0.000002 ± 0.0000007	0.12
Здание завода "Светлана", плагиоклаз An = 10–30%	587.6	4.13	0.704071 ± 7	0.000001 ± 0.00000004	0.07
Надгробие А.С. Зотовой, калиевый полевой шпат	5.8	225.9	0.714486 ± 19	0.0040 ± 0.0002	2.2
Надгробие Ростовцевых, калиевый полевой шпат	16.4	389.5	0.716534 ± 8	0.0008 ± 0.0001	1.3

Таблица 3. Изотопный состав стронция различных частей полевых шпатов из архитектурных сооружений Санкт-Петербурга

Образец, местоположение	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
Ограда завода "Светлана", лабрадор, центральная часть кристалла 1.5 × 1.5 см	6.422	620.8	0.0299	0.704687 ± 16
Ограда завода "Светлана", тот же кристалл, зона ~250 мкм, имевшая контакт с метеорными водами	4.100	704.6	0.0168	0.705010 ± 18
Ограда завода "Светлана", лабрадор, центральная часть кристалла 2.0 × 2.0 см	7.376	660.1	0.0329	0.704082 ± 8
Ограда завода "Светлана", тот же кристалл, зона ~400 мкм, имевшая контакт с метеорными водами	4.851	680.6	0.0206	0.704521 ± 19
Надгробие Ростовцевых, калиевый полевой шпат, центральная часть кристалла 2.0 × 1.5 см	358.2	165.3	6.349	0.851337 ± 21
Надгробие Ростовцевых, тот же кристалл, зона ~600 мкм, имевшая контакт с метеорными водами	414.8	101.1	12.18	0.986640 ± 32
Надгробие С.А. Зотовой, калиевый полевой шпат, центральная часть кристалла 1.0 × 2.0 см	276.7	110.6	7.354	0.879987 ± 19
Надгробие С.А. Зотовой, тот же кристалл, зона ~1.0 мм, имевшая контакт с метеорными водами	394.8	113.4	10.29	0.945068 ± 28

ния рубидия по сравнению с центральными зонами (4.10 мкг/г и 4.85 мкг/г против 6.42 мкг/г и 7.38 мкг/г, соответственно). Содержания стронция в краевых зонах кристаллов, напротив, заметно выше, чем в центральных частях (704.6 мкг/г и 680.6 мкг/г

против 620.8 мкг/г и 660.1 мкг/г, соответственно). Также заметно увеличивается и значение отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в краевых зонах кристаллов лабрадора по сравнению с центральными областями (0.705010 и 0.704521 против 0.704687 и 0.704082, соответ-

ственно). Краевые зоны кристаллов КППШ из надгробий Ростовцевых и С.А. Зотовой значительно обогащены рубидием по сравнению с центральными частями (414.8 мкг/г и 394.8 мкг/г против 358.2 мкг/г и 276.7 мкг/г, соответственно). Содержание же стронция в краевых зонах КППШ либо заметно уменьшается, либо остается практически таким же (101.1 мкг/г и 113.4 мкг/г против 165.3 мкг/г и 110.6 мкг/г, соответственно). Но значение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в краевых зонах кристаллов КППШ существенно выше по сравнению с центральными областями тех же кристаллов (0.986640 и 0.945068 против 0.851337 и 0.879987, соответственно).

Результаты Rb-Sr анализа внешних и внутренних зон исследованных кристаллов, представленные в табл. 3, указывают на значительные изменения не только в содержании рубидия и стронция, но также и в изотопном составе стронция при переходе из одной зоны кристалла в другую.

МОДИФИКАЦИЯ СОСТАВА МИНЕРАЛОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАНИТОИДОВ ИЗ АРХИТЕКТУРНЫХ СООРУЖЕНИЙ С МЕТЕОРНЫМИ ВОДАМИ

Особенностью изменения состава плагиоклазов и калиевых полевых шпатов из оmyваемых атмосферными осадками использованных при строительстве пород является накопление кальция и потеря калия. Натрий интенсивно накапливается в краевой (~300 мкм) зоне КППШ, аналогичная зона плагиоклазов незначительно обеднена натрием по сравнению с центральной частью отдельных кристаллов. Значимых изменений состава различных зон кристаллов биотита не обнаружено, что указывает на преимущественно физический характер выветривания слюды – эксфолиация чешуек биотита из облицовки в результате физического выветривания имеет место до проявлений модификации состава под воздействием кислотных осадков.

По данным масс-спектрометрических определений, в пыли г. Санкт-Петербурга среднее содержание ^{90}Sr составляет 0.4 нг/г (август 2011 г.) при содержании $\text{Sr}=163$ мкг/г для фракции менее 2.5 мкм и практически не изменяется в зависимости от времени года. С учетом времени пребывания в атмосфере пылевых частиц данной фракции, скорости установления изотопного равновесия и времени полной смены влагосодержания воздуха на Земле – 8–10 суток, согласно [8], атмосферные осадки должны содержать некоторое количество радионуклида ^{90}Sr .

В кристаллической решетке породообразующих минералов, в силу одинаковости зарядов и близости ионных радиусов, рубидий замещает калий, а стронций – кальций. Кроме того, ионы Sr^{2+} могут быть захвачены вместо ионов K^{1+} калиевым полевым шпатом, но замещение K^{1+} на Sr^{2+} для сохра-

нения электрической нейтральности должно сопровождаться замещением Si^{4+} на Al^{3+} [12]. В свете этого, распределение элементов (включая щелочные и щелочноземельные) и изотопного состава стронция в пределах единичных кристаллов плагиоклазов и полевых шпатов, имевших контакт с метеорными водами, может указывать на модификацию состава этих породообразующих минералов на ранних стадиях химического выветривания. Появление в окружающей среде радионуклида ^{90}Sr связано с антропогенной деятельностью в течение последних 60 лет, и к настоящему времени техногенные радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr присутствуют практически во всех объектах экосферы. На оmyваемой поверхности кристаллов плагиоклазов и калиевых полевых шпатов отсутствуют аутигенные глинистые минералы и выполненные кальцитом трещины (рис. 1). Поэтому наличие ^{90}Sr в слое толщиной 300 мкм поверхности плагиоклазов, имевших контакт с осадками в течение десятков–сотен лет, указывает на ионно-обменные реакции между твердой и жидкой фазами, протекавшие в условиях нормального атмосферного давления, среднегодовой температуры $+4.3^\circ\text{C}$ и среднегодового уровня осадков ~700 мм в Санкт-Петербурге. Известным аналогом подобного процесса является хорошо изученный щелочной метасоматоз, в результате которого натрий и кальций из флюида замещают калий в решетке микроклина. Различное значение величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ во внешней и внутренней частях кристалла лабрадора и более высокое содержание Sr во внешней зоне кристалла лабрадора по сравнению с внутренней подтверждают возможность подобных ионно-обменных реакций, эффект от которых фиксируется после десятков лет контакта плагиоклазов с метеорными водами. Процесс альбитизации КППШ в присутствии хлоридов при $T = 500^\circ\text{C}$ и давлении 600 бар известен давно по результатам экспериментов [1], при этом, в зависимости от состава анионов, равновесие КППШ с раствором имеет место при величине отношения $\text{Na}/(\text{Na} + \text{K})$ ат. кол. менее 0.82–0.96. По результатам многолетних наблюдений, содержание калия в атмосферных осадках Санкт-Петербургского региона составляет 2.5 мг/л, содержание Na – 1.8 мг/л [7], поэтому устойчивой фазой должен быть КППШ. Тем не менее, не исключено обогащение атмосферных выпадений натрием непосредственно в зоне контакта осадков с минералами. Помимо природных источников Na в атмосферных осадках и обогащения натрием оmyваемых вод в результате гидролиза плагиоклазов, для Санкт-Петербурга существенный вклад в элементный состав осадков вносят антропогенные источники. В образцах пыли (фракция <2.5 мкм), отобранных в зимний период, среднее содержание не связанного с породообразующими минералами натрия достигает 13.0 вес. %, летом содержание Na в той фракции уменьшается до

1.5 вес. %. Независимо от времени года, натрий является преобладающим элементом в тонкой фракции городской пыли Санкт-Петербурга, превосходя на 1–2 порядка суммарное содержание других микро- и макроэлементов. Обогащение натрием городской пыли связано с использованием NaCl городскими службами в зимний период для обработки дорожного покрытия. Содержание серы в пылевых частицах размером менее 2.5 мкм составляет 0.4–1.2 вес. %, содержание хлора – от 1.9 вес. % (летний период) до 3.6 вес. % (зимний период).

На основании данных табл. 1, оценка скорости выноса калия составляет от 0.07 (надгробия Александро-Невской лавры) до 0.11 мг/год (облицовка завода “Светлана”) из 1 г микроклина. Скорость потери натрия альбитами и лабрадорами, имевшими контакт с атмосферными осадками в течение 50 лет, практически одинакова и составляет 0.13 мг/год из 1 г плагиоклаза. При этом определенная часть мобилизованного натрия была инкорпорирована в КПШ – скорость накопления Na микроклинами по данным табл. 1 составляет 0.04–0.06 мг/год для 1 г КПШ. Важно подчеркнуть, что приведенные оценки относятся к плагиоклазам и КПШ из вертикально расположенных поверхностей, то есть процессы привноса-выноса имели место главным образом во время атмосферных выпадений.

Вариации содержания рубидия и стронция и изотопного состава стронция при движении вглубь от края кристалла могут быть объяснены только допущением привноса этих элементов в результате обмена с чужеродными минералами в процессе выветривания. Это легко представить, учитывая повышенную подвижность калия, а значит и рубидия, замещающего калий в кристаллической решетке минералов. При разрушении биотита, обладающего повышенным содержанием рубидия, освобождается и значительно более радиогенный, по сравнению с плагиоклазом и КПШ, стронций, который и переходит в эти минералы в процессе элементного обмена.

Вариации изотопного состава стронция по профилям зональных кристаллов плагиоклаза и полевого шпата в вулканических породах изучались многими исследователями. Например, по результатам работы [14], вариации изотопного состава стронция на расстоянии до 2.5 мм от края кристалла КПШ из вулканических пород составляют 0.0011 единиц отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. В работе [18] в мегакристаллах КПШ они составляют для диоритов 0.001 единиц $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, для гранодиоритов – 0.00045. Максимальная величина изменения изотопного состава стронция между краевой и центральной зонами кристалла КПШ (0.0033) обнаружена для гранитов. По данным работы [13] подобные изменения составляют 0.0002 на расстоянии 700 мкм от края кристалла основного плагиоклаза. Из результатов, представленных в табл. 3, видно,

что вариации изотопного состава стронция в исследованных нами образцах значительно превышают возможное изначальное магматическое фракционирование. Например, при движении от края вглубь кристалла лабрадора из ограды завода “Светлана” на 250 мкм отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ изменяется на 0.00032, что в 1.5 раза превышает возможное магматическое фракционирование в основных плагиоклазах. При движении же вглубь другого кристалла лабрадора на 400 мкм отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ изменяется на 0.00044, что более чем вдвое превышает магматическое фракционирование. В кристалле КПШ из надгробия С.А. Зотовой на 1 мм отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ изменяется на 0.065, в то время как магматическое фракционирование в калиевых полевых шпатах не превышает 0.0033, т.е. составляет величину в 19 раз меньшую наблюдаемой. При движении вглубь кристалла КПШ из надгробия Ростовцевых на 600 мкм отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ изменяется на 0.135, что в 41 раз превышает возможное магматическое фракционирование. Следует учитывать, что лабрадоры из ограды завода “Светлана” подвергались воздействию метеорных вод в течение 50 лет, в то время как КПШ из надгробия Ростовцевых и С.А. Зотовой – почти 200 лет, т.е. более чем втрое дольше, что и привело к значительно большим вариациям отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ при движении из краевых зон вглубь кристаллов КПШ по сравнению с кристаллами лабрадоров.

СВИДЕТЕЛЬСТВА ИЗМЕНЕНИЯ БИОТИТА И ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ В ПРОЦЕССЕ ЭОЛОВОЙ ТРАНСПОРТИРОВКИ

В рамках договорных работ между ИГГД РАН и Комитетом по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности Администрации Санкт-Петербурга проведено исследование минеральных частиц пыли (общая пыль и фракция менее 2.5 мкм), полученных на станциях сети контроля воздуха Санкт-Петербурга в 2010–2011 гг. В частности, с помощью растровой электронной микроскопии был изучен состав фрагментов породообразующих минералов, накопленных в составе пылевых частиц на фильтрах МК 360 Quartz microfibre (Sweden) с использованием оборудования “Инженерное бюро Норберт Деренда” на станциях сети мониторинга качества атмосферного воздуха в центральной части Санкт-Петербурга. Выявлена зависимость между размером частиц биотита и его составом – по мере уменьшения размера чешуек биотита в них уменьшается содержание калия и увеличивается содержание натрия и кальция (рис. 2). Нормирование на Ti традиционно используется при сравнении состава исходных и измененных в гипергенных условиях минералов. Подобная модификация состава биотита соответствует ранним стадиям химического выветри-

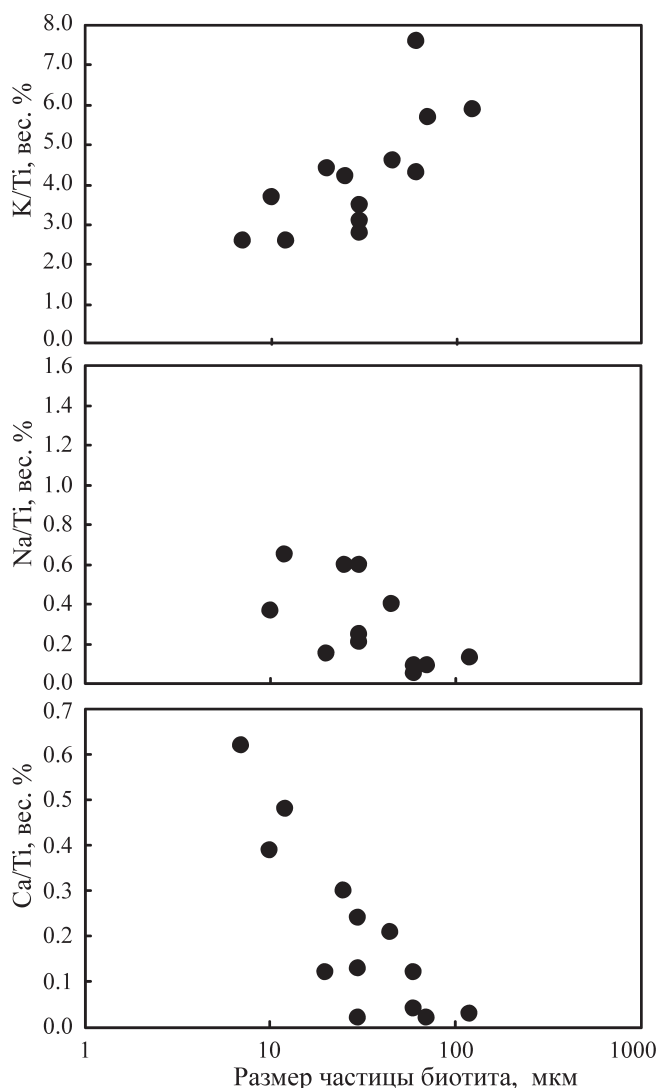


Рис. 2. Зависимость элементного состава биотита от размера частиц по результатам изучения городской пыли в центральной части Санкт-Петербурга (Васильевский остров).

вания в гипергенных условиях (биотит→биотит-вермикулит), когда Na, Ca и Mg замещают калий в решетке биотита. С учетом отсутствия различий состава в пределах агрегатов биотита из архитектурных сооружений Санкт-Петербурга (табл. 1) и зависимости состава биотита от размера частиц в городской пыли (рис. 2), правомерно предположить вермикулитизацию биотита в воздушном бассейне в результате взаимодействия с атмосферными осадками и влагой воздуха.

Кроме того, существует зависимость между составом и размером КППШ и плагиоклазов пылевых частиц. Для фрагментов КППШ размером менее 7 мкм среднее значение $K/Ti = 23.1$ ($n = 7$), для пылевых частиц КППШ размером 10–20 мкм $K/Ti = 49.8$ ($n = 9$), величина Na/Ti – 1.4 и 5.6, соот-

ветственно. Мелкие (менее 10 мкм) частицы плагиоклазов также обеднены калием и натрием по сравнению с более крупными (25–50 мкм). Для первых средняя величина отношения составляет $K/Ti = 5.5$, $Na/Ti = 434$ ($n = 4$), для вторых – 31.2 и 454 ($n = 9$), соответственно. Аналогичная закономерность отмечена для КППШ и плагиоклазов из сооружений Санкт-Петербурга (табл. 1). Фрагменты КППШ и плагиоклазов могли попасть в воздушный бассейн Санкт-Петербурга в результате разбрасывания песка на дорожном покрытии для улучшения тяги в зимний период, то есть могут быть не связаны с разрушением гранитоидов, использованных при строительстве. Несмотря на это, приведенные данные свидетельствуют о потере Na и K полевыми шпатами в процессе циркуляции частиц алюмосиликатов размером первые мкм – первые десятки мкм в воздушном бассейне.

Кислотность атмосферных осадков в Санкт-Петербурге, измеренная во время отбора пылевых частиц (апрель–май и ноябрь–декабрь 2010 г.) составляла от 3.7 до 4.8 pH, что соответствует значениям для единичных выпадений в крупных городах и промышленных зонах [2, 8]. Эксперименты по растворению гранитоидов 0.6M HCl [16] показали, что за ~300 ч времени взаимодействия раствор–порода происходит практически полное растворение биотита, содержание калия в полученном растворе составляет от 700 до 1830 мкг/г при отношении K/Na порядка 10–100. Аналогичные отношения K/Na в прореагировавшем растворе были обнаружены в ходе лабораторных экспериментов по моделированию химического выветривания с использованием 0.05N H_2SO_4 в ИГГД РАН [11]. В интервале времени реакции от 6 секунд до 1 года при соотношении порода/раствор 1:100, в полученном растворе величина K/Na меняется от 1.2 до 10. Принципиально важно, что преобладание калия над натрием в растворе наблюдается уже через краткое время (десятки минут–первые часы) выщелачивания при взаимодействии сильных кислот с гранитоидами и сохраняется в растворе в течение всего хода эксперимента. Подобные данные согласуются с экспериментальными данными по растворению биотита сильными кислотами – скорость растворения биотита при pH = 3 более чем на порядок превышает растворимость биотита при pH = 6 [17], при этом растворимость биотита более чем в пять раз превышает растворимость мусковита.

Материалы наблюдений за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков на территории бывшего СССР за 1990 г. [7] показывают, что наиболее закисленные осадки выпадали вдоль западной границы (Белоруссия, Украина, Латвия, Литва и Ленинградская обл.), на Дальнем Востоке, в Приморье и некоторых районах Средней Азии. Главной причиной закисления осадков считается

антропогенная эмиссия диоксида серы [2]. Особенностью катионного состава осадков перечисленных регионов является преобладание калия над натрием при содержании калия от 1 до 9 мг/л. Подобная специфика среднегодового состава атмосферных осадков наблюдалась на 17 из 260 станций наблюдения в 1990 г.

Поскольку катионный состав атмосферных осадков формируется в результате взаимодействия с пылевыми и аэрозольными частицами локального происхождения [8], преобладание калия над натрием следует рассматривать в качестве локальной особенности атмосферных осадков. Природа подобной гидрохимической аномалии связана с подвижностью калия при кислотном выветривании породообразующих минералов в составе пылевых частиц (в первую очередь, биотитов и калиевых полевых шпатов), что подтверждается приведенными в настоящей работе материалами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из следствий особенности миграции элементов на начальных этапах разрушения биотитов и КППШ при контакте с содержащими техногенные кислоты метеорными водами является формирование элементного состава атмосферных осадков с преобладанием калия над натрием. Результаты лабораторных экспериментов по выщелачиванию гранитоидов и данные по составу современных выпадений позволяют считать преобладание калия над натрием характерной особенностью природных растворов сильных кислот, реагирующих с К-содержащими слоистыми алюмосиликатами и калиевыми полевыми шпатами. Величина $K/Na > 1$ может наблюдаться не только в кислых конденсатах магматических газов [3], но и в слабокислых атмосферных осадках и метеорных водах, дренирующих породы гранитоидного состава на ранних стадиях химического выветривания в континентальных обстановках. Полученные результаты могут иметь значение при рассмотрении вопроса о формировании клеточных структур на ранних этапах становления биосферы. Несколько лет назад была высказана гипотеза, что жизнь появилась не в морской среде, в которой подобно современному океану доминировал Na^+ по отношению к K^+ а в бассейнах с преобладанием K^+ по отношению к Na^+ [4, 5], поскольку результаты биохимических исследований свидетельствуют о невозможности синтеза белка в среде с низкой концентрацией K^+ по отношению к Na^+ . Таким образом, отсутствовала возможность появления белок-содержащей плазматической мембраны в протоклетке при ее возникновении в морской натриевой среде, а без мембраны, обладающей ионной селективностью, нельзя создать функционирующую клетку, способную адаптироваться к разным средам [4].

Авторы благодарны Е.Г. Овечкину за содействие в отборе образцов.

Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований № 28 Президиума Российской академии наук "Проблемы происхождения жизни и становления биосферы", (подпрограмма 2), а также при поддержке РФФИ – грант № 12-04-00102-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виар Ж. Диффузия и обмен химических элементов в полевых шпатах. М.: Наука, 1971. 19 с.
2. Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я. и др. Кислотные дожди. Л.: Гидрометеоздат, 1989. 269 с.
3. Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгальций БТТИ. М.: Наука, 1980. 235 с.
4. Наточин Ю.В. Роль ионов натрия как стимула в эволюции клеток и многоклеточных животных // Палеонтол. ж. 2005. № 4. С. 19–24.
5. Наточин Ю.В. Возникновение мембран // Проблемы происхождения жизни. М.: ПИН РАН, 2009. С. 215–228.
6. Полюнов Б.Б. Кора выветривания. Ч. 1. Процессы выветривания, основные фазы и формы коры выветривания и их распределение. Л.: Изд. АН СССР, 1934. 242 с.
7. Свистов П.Ф., Перишина Н.А., Павлова М.Т. и др. Состояние и развитие наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков. СПб.: ГГО, 1991. 61 с.
8. Свистов П.Ф., Полищук А.И., Перишина Н.А. Качественная оценка загрязнения окружающей среды (по данным о химическом составе атмосферных осадков) // Тр. ГГО. 2010. № 2. С. 4–17.
9. Фелицын С.Б. Вариации состава базальтов вкост простирания первичных трещин в лавовых потоках // Вулканология и сейсмология. 1988. № 4. С. 51–62.
10. Фелицын С.Б. Перераспределение фосфора в вулканитах основного состава // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 1. С. 107–109.
11. Фелицын С.Б., Алфимова Н.А., Климова Е.В. Фракционирование РЗЭ при кислотном выщелачивании гранитоидов // Литология и полез. ископаемые. 2011. № 4. С. 439–442.
12. Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: "Мир", 1989. 590 с.
13. Charlier B.L.A., Ginibre C., Morgan D. et al. Methods for the microsampling and high-precision analysis of strontium and rubidium isotopes at single crystal scale for petrological and geochronological applications. Chem. Geol. 2006. V. 232. P. 114–133.
14. Davidson J.P., Tepley F.J., Palacz Z., Meffan-Main S. Magma recharge, contamination and residence times revealed by in situ laser ablation isotopic analysis of feldspar in volcanic rocks // Earth Planet. Sci. Lett. 2001. V. 184. P. 427–442.
15. Duddy I.R. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile // Chem. Geol. 1980. № 3. P. 363–381.

16. Harlavan Y., Erel Y. The release of Pb and REE from granitoids by the dissolution of accessory phases // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. P. 837–848.
17. Nagy K.L. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates // *Reviews in Mineralogy*. 1995. V. 31. P. 173–223.
18. Siebel W., Reitter E., Wenzel T., Blaha U. Sr isotope systematics of K-feldspars in plutonic rocks revealed by the Rb-Sr microdrilling technique // *Chem. Geol.* 2005. V. 222. P. 183–199.

Рецензент Ю.Л. Ронкин

Isotopic and geochemical signatures in granitoid main minerals during the initial stage of chemical weathering

S. B. Felitsyn, N. A. Alfimova, E. S. Bogomolov

Institute of Precambrian geology and geochronology RAS.

K is permanently removed from plagioclases, K-feldspars and biotites of granitic rocks, affected by acidic atmosphere precipitation. Parts of the feldspar crystals, which had been exposed to the rainfall, are enriched with radiogenic ^{90}Sr . In our study we found difference in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in zones of feldspars, exposed to the atmospheric precipitation during last 50–200 years and zones, which were not. These differences are much higher, than those occurring in magmatic differentiation processes within one crystal. It is shown, that liquids with $\text{K}/\text{Na} > 1$ could have been formed in acid continental weathering process, affecting granitic rocks.

Key words: *chemical weathering, isotopes of Sr, low temperature ion-changing reactions.*