

Федеральное агентство по образованию

Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова  
(технический университет)

Кафедра минералогии, кристаллографии и петрографии

# ГЕОХИМИЯ

*Методические указания к лабораторным работам*

Санкт-Петербург  
2006

УДК 550.4

**ГЕОХИМИЯ.** Методические указания по выполнению лабораторных работ / Санкт-Петербургский горный ин-т. Сост.: *А.Г. Марченко, В.В. Смоленский*. СПб, 2006. 56 с.

Изложены тематика, методические указания и порядок выполнения лабораторных работ по курсу «Геохимия» для студентов специальностей 130301 «Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых», 130302 «Поиски и разведка подземных вод и инженерно-геологические изыскания» и 130306 «Прикладная геохимия, петрология, минералогия».

Табл.9. Ил.1. Библиогр.: 10 назв.

Научный редактор проф. *Ю.Б.Марин*

© Санкт-Петербургский горный  
институт им. Г.В.Плеханова, 2006 г.

## ВВЕДЕНИЕ

Геохимия, наука о химическом составе Земли в целом и отдельных ее оболочек, об истории и судьбах атомов земного вещества, о законах их концентрации и рассеяния является неотъемлемой частью геологических наук и самым тесным образом связана с химией, физикой, биологией и экологией. Ведь процессы естественной истории развития вещества – формирование земных оболочек, слагающих их пород, минералов и руд, их разрушение, взаимодействие с живым веществом, миграция химических элементов, их рассеяние или концентрация в окружающей среде – это процессы геохимические. Без понимания базовых закономерностей распространенности химических элементов и особенностей их поведения в различных геологических процессах невозможно полноценное освоение многих специальных дисциплин геологического профиля, а также квалифицированное проведение работ по поиску, разведке и оценке месторождений полезных ископаемых и экологических исследований.

Лабораторные работы по курсу "Геохимия" выполняются студентами, обучающимися по направлению "Прикладная геология" в ходе изучения соответствующего теоретического курса. Целью лабораторных работ является закрепление студентами теоретических знаний по предмету, детальное ознакомление с особенностями геохимии отдельных элементов и изотопов, получение навыков работы с различными источниками геологической и геохимической информации, освоение способов обработки и интерпретации геохимических данных.

Лабораторные работы по курсу "Геохимия" подразделяются на две категории:

- 1) изучение геохимических свойств химических элементов и изотопов;
- 2) обработка и интерпретация геохимических данных.

В методических указаниях приводятся возможные темы лабораторных работ, рекомендации по их выполнению и требования к представляемым студентом материалам. В конце приведен список основной методической и справочной литературы, которой следует пользоваться при выполнении работ.

# ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ И ИЗОТОПОВ

## *Лабораторная работа*

### **Изучение геохимических свойств элементов**

**Цель работы:** закрепить знания о геохимических свойствах отдельных элементов и групп элементов с близкими свойствами.

**Исходные данные:** учебная и справочная геохимическая литература.

**Решаемые задачи:** подготовить конспект по геохимии выбранных элементов и компьютерную презентацию, сделать устный доклад.

#### ***Рекомендации по выполнению работы***

Результатом лабораторной работы является компьютерная презентация в формате PowerPoint с соответствующим устным докладом продолжительностью 20-30 минут, в ходе которой должны быть освещены следующие вопросы.

- Общие сведения об элементе:
  - история открытия и область применения;
  - основные физические характеристики;
  - основные химические свойства.
- Распространенность химического элемента:
  - в земной коре;
  - в магматических горных породах;
  - в осадочных горных породах;
  - в метаморфических горных породах;
  - в других природных объектах (гидросфера, атмосфера, биосфера);
  - основные минералы-носители.

- Поведение в геологических процессах (уровни концентрации, валентные состояния, формы нахождения, переноса и осаждения):
  - магматическом;
  - осадочном;
  - метаморфическом (включая выветривание).
- Формы нахождения, поведение в водной и воздушной средах, участие в биологическом круговороте.
- Основные типы месторождений.

### **История открытия и область применения**

Материалы по истории открытия практически всех химических элементов и их применению содержатся в огромном количестве доступной справочной и научно-популярной литературе. В связи с этим, особый акцент в данном разделе необходимо сделать на том, в какой минеральной (или неминеральной) форме был впервые обнаружен химический элемент и с какими свойствами элемента связаны трудности его обнаружения и области применения. Некоторые элементы (например, представители группы редких земель) открывались и переоткрывались под разными именами. Для таких случаев желательно составить блок-схему последовательности открытия химических элементов.

### **Основные физические характеристики и химические свойства**

В этом разделе особое внимание необходимо уделить положению элементов в Периодической таблице и вытекающей из этого информации: особенности электронного строения, возможные валентности, положение в рядах электроотрицательности, атомные и ионные радиусы и т.п. Нужно сделать акцент на тех химических свойствах, которые наиболее часто проявляются в природных объектах (минералах, породах, природных водах и т.д.). Желательно указать наиболее близкие по физическим и химическим свойствам элементы, с которыми возможны изоморфные замещения или схожее поведение в геохимических процессах. Также необходимо разобраться с химической (щелочные, щелочноземельные и т.п.) и гео-

химической (литофильный, халькофильный, сидерофильный, атмофильный) классификационной принадлежностью элемента.

### **Распространенность химического элемента**

Данные по средним уровням содержаний химических элементов (кларкам) в различных геосферах и природных объектах имеются в соответствующей справочной и специальной литературе. Для наглядного представления этих цифровых данных, кроме таблиц содержаний, необходимо построить сравнительные графики или диаграммы. Диаграммы строятся с использованием программных пакетов Excel или Statistica и затем помещаются непосредственно в нужный слайд презентации PowerPoint стандартным копированием через буфер обмена Windows или другим привычным способом.

Удобной для восприятия уровней содержаний является столбчатая диаграмма. При наличии определенных данных, на нее дополнительно могут быть вынесены пределы содержаний элемента и другая статистическая информация.

Для изображения процентов распространенности (например 60% элемента сосредоточено в осадочных породах, 20% – в метаморфических и 10% - в магматических) рекомендуются круговые диаграммы.

При необходимости могут быть использованы тройные, точечные и другие типы диаграмм.

Независимо от вида диаграмм, все они, в обязательном порядке, должны иметь заголовки, обозначения осей и единиц измерения (% мас., ‰, % об., г/т, г/л и т.п.) и условные обозначения. Предпочтительные единицы измерения содержаний: породообразующие элементы в горных породах - % мас., второстепенные и редкие элементы в горных породах – г/т, элементы в природных водах – г/л.

### **Основные минералы – носители элемента**

Большинство химических элементов имеют собственные минералы, т.е. входят в виде формульных компонентов в состав определенных минеральных видов. Для них должны быть указаны названия этих видов (с соответствующими формулами) и наличие существующих изоморфных рядов и схем изоморфизма. Если количество минеральных видов у химического элемента достаточно велико

(больше десятка), то необходимо указать их общее количество и информацию об основных типах минералов (например, сульфидов – 40 минералов, оксидов – 20, силикатов – 60 и т.п.) и подробно перечислить только самые распространенные. При наличии соответствующей информации желательно специально отметить самые редкие виды.

Кроме собственных минералов, все химические элементы входят в другие минералы в виде элементов-примесей, а для некоторых элементов, например рубидия, это вообще единственная форма существования. Поэтому в этом разделе обязательно необходимо указать, в каких основных минералах и в каком количестве может содержаться данный химический элемент в виде примеси.

### **Поведение в геологических процессах**

Информацию данного раздела необходимо проиллюстрировать специально построенными диаграммами, показывающими степень изменения содержания и форм нахождения элемента при переходе от одной геологической обстановки к другой. Например, изменение содержания элемента при переходе от неизменных магматических пород к глинистым корам выветривания, разница содержания элемента в породах разной степени метаморфизма. Необходимые данные для построения таких диаграмм в большом количестве содержатся в специальной геологической литературе – журналах и монографиях по геохимии, минералогии и полезным ископаемым.

### **Формы нахождения и поведение в водной и воздушной средах, участие в биологическом круговороте**

Следует указать, в каких формах может находиться и мигрировать химический элемент в водной и воздушной средах (в составе микровзвесей, в растворенном состоянии – в виде простых ионов, в составе комплексных ионов – указать каких, в составе недиссоциированных молекул – указать каких, и т.п.). Обратить внимание на типичное соотношение указанных форм нахождения и миграции в природных средах. Кратко указать, по имеющимся на сегодняшний день сведениям, насколько необходим данный элемент для живых

организмов и с чем связана эта потребность, а также токсичность элемента и его соединений.

### **Основные типы месторождений**

Необходимо перечислить основные типы месторождений химического элемента и увязать их с особенностями его поведения в геологических процессах (например, переменная валентность и легкая окисляемость приводят к формированию повышенных концентраций на окислительных барьерах и появлению определенного типа месторождений). Желательно построить столбчатые или круговые диаграммы, показывающие распределение месторождений по типам, объему запасов и географическому положению. Необходимо знать названия наиболее крупных и известных месторождений (как отечественных, так и зарубежных) и их географическое местоположение, которое может быть вынесено на соответствующую карту.

### **Варианты заданий**

Вариант для выполнения работы выбирается студентом по согласованию с преподавателем, либо назначается преподавателем.

Номер варианта	Химические элементы	Номер варианта	Химические элементы
1)	Fe, Mn, Cr;	11)	Zr, Hf;
2)	Ni, Co;	12)	PЗЭ;
3)	Cu, Ag;	13)	U, Th;
4)	Zn, Cd;	14)	F, Cl, Br, I;
5)	Pb, Hg;	15)	S, Se, Te;
6)	Au;	16)	As, Sb;
7)	Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir;	17)	Bi, Tl;
8)	W, Mo;	18)	Be, Sn;
9)	Li, Rb, Cs;	19)	Ti, V;
10)	Nb, Ta;	20)	Sr, Ba.

**Лабораторная работа**  
**Изучение геохимии изотопов**

**Цель работы:** закрепить знания о геохимии изотопов и свойствах природных изотопных систем

**Исходные данные:** учебная и справочная геохимическая литература.

**Решаемые задачи:** подготовить конспект по геохимии выбранных изотопов и компьютерную презентацию, сделать устный доклад.

**Рекомендации по выполнению работы**

Результатом лабораторной работы является компьютерная презентация в формате PowerPoint с соответствующим устным докладом продолжительностью 20-30 минут о геохимии стабильных изотопов химического элемента либо о геохимии радиогенных систем радиоактивных и дочерних радиогенных изотопов. В зависимости от варианта, рекомендуется следующий порядок изложения.

Стабильные изотопы:

- Общая информация об изотопах данного элемента:
  - возможные изотопы;
  - стабильные изотопы.
- Распространенность элемента и его изотопов:
  - в земной коре;
  - в магматических горных породах;
  - в осадочных горных породах;
  - в метаморфических горных породах;
  - в других природных объектах (гидросфера, атмосфера, биосфера);
  - основные минералы-носители и изотопные стандарты.
- Причины и закономерности дифференциации изотопов:
  - в земной коре;
  - гидросфере;
  - атмосфере;

биосфере.

- Основные методы анализа и изучения изотопов данного элемента.

#### Радиогенные системы:

- Общая информация об элементах, радиоактивных и стабильных нуклидах:
  - возможные изотопы;
  - схемы радиоактивного распада, материнские радиоактивные и дочерние стабильные изотопы.
- Распространенность элементов и их изотопов:
  - в земной коре;
  - в магматических горных породах;
  - в осадочных горных породах;
  - в метаморфических горных породах;
  - в других природных объектах (гидросфера, атмосфера, биосфера);
  - основные минералы-носители и изотопные стандарты.
- Применение изотопных отношений для определения абсолютного возраста:
  - общая схема датирования;
  - возрастные пределы датирования и область применения метода;
  - возможные ошибки датирования.
- Применение изотопных отношений для определения источника вещества.

#### Стабильные изотопы

##### **Общая информация об изотопах данного элемента**

Необходимо привести данные о существующих изотопах данного элемента и особенностях их физических свойств. В большинстве случаев данные удобно представлять в табличной форме. Информация о доле конкретных изотопов элемента в общей массе всех его природных изотопов может быть представлена в виде круговой диаграммы.

### **Распространенность элемента и его изотопов**

Данные по средним уровням содержаний элементов и их изотопов в различных геосферах и природных объектах имеются в соответствующей справочной и специальной литературе. Для наглядного представления этих цифровых данных, кроме таблиц содержаний, необходимо построить сравнительные графики или диаграммы. Диаграммы строятся с использованием программных пакетов Excel или Statistica и затем помещаются непосредственно в нужный слайд презентации PowerPoint стандартным копированием через буфер обмена Windows или другим привычным способом.

Удобной для восприятия уровней содержаний является столбчатая диаграмма. При наличии определенных данных, на нее дополнительно могут быть вынесены пределы содержаний элемента и другая статистическая информация. При необходимости могут быть использованы тройные, точечные и другие типы диаграмм. Независимо от их вида, все диаграммы, в обязательном порядке, должны иметь заголовки, обозначения осей, единиц измерения (%;‰; % мас., % об., г/т, г/л и т.п.) и условные обозначения.

В этом же разделе должны быть указаны наиболее часто используемые изотопные стандарты (стандартные образцы), а также минералы или другие природные объекты (воды, газы, биологические объекты), рекомендуемые или традиционно используемые для анализа на данные изотопов.

### **Причины и закономерности дифференциации изотопов**

Информацию данного раздела необходимо проиллюстрировать специально построенными блок-схемами и диаграммами, показывающими степень изменения содержаний изотопных отношений в процессах дифференциации изотопов с разной массой в ходе определенных геологических процессов (кристаллизации магматических расплавов, испарения и конденсации природных вод и т.п.). Необходимые данные для построения таких диаграмм в большом количестве содержатся в специальной геохимической литературе – журналах и монографиях по изотопной геологии и геохимии.

### **Радиогенные системы**

#### **Общая информация об элементах, радиоактивных и стабильных нуклидах**

Материал подготавливается по требованиям, аналогичным пунктам «общая информация» и «распространенность элемента и его изотопов», приведенным выше в разделе «Стабильные изотопы». Принципиальным отличием является необходимость привести сведения о изотопах как материнских, так и дочерних нуклидов и построить схемы радиоактивного распада. Схема может быть нарисована в любом графическом редакторе и скопирована в презентацию либо построена при помощи встроенного графического редактора PowerPoint (Меню: Вставка→Рисунок→Автофигуры и т.д.).

#### **Применение изотопных отношений для определения абсолютного возраста**

В данном разделе необходимо привести формулы расчета абсолютного возраста на основе изотопных отношений (Меню: Вставка→Объект→Microsoft Equation 3.0 и т.д.) и привести примеры диаграмм для соответствующих изотопных систем (изохроны, конкордии и т.п.). Диаграммы могут быть построены при помощи программ Excel и Statistica или вставлены в виде готового рисунка.

В обязательном порядке должна содержаться информация о возможностях данного метода датирования и области его применения (для какого диапазона возрастов, каких пород и минералов и т.д.). Отдельно необходимо указать сведения о возможных ошибках (например, обогащение атмосферным аргоном в K-Ar методе и т.п.), об ограничениях данного метода и способах их избежать, например, в результате определенной схемы пробоотбора или анализа.

#### **Применение изотопных отношений для определения источника вещества**

Для некоторых изотопных систем (Rb-Sr, Sm-Nd и др.) существуют определенные методики определения начальных изотопных отношений (начальное отношение изотопов стронция, так называемый «эпсилон неодима» и др.) и их сравнения с модельными значениями, позволяющие на этой основе сделать выводы о природе (или

расположении) источника вещества, сформировавшего изучаемый геологический объект. В большинстве случаев речь идет о разделении корового и мантийного источников, но иногда изотопные отношения позволяют выделять более тонкие градации, указывающие на конкретные геодинамические обстановки. Если метод анализа изотопной системы позволяет решать такие задачи, то необходимо привести соответствующую информацию в табличной форме или в виде диаграмм.

### ***Варианты заданий***

Вариант для выполнения работы выбирается студентом по согласованию с преподавателем, либо назначается преподавателем.

#### *Стабильные изотопы:*

- 1) Водород;
- 2) Кислород;
- 3) Сера;
- 4) Углерод;
- 5) Азот.

#### *Радиогенные изотопные системы:*

- 1) K – Ar;
- 2) Rb – Sr;
- 3) Sm – Nd;
- 4) Re – Os;
- 5) U – Pb;
- 6) Th – Pb;
- 7) Pb – Pb;
- 8)  $^{14}\text{C}$  –  $^{14}\text{N}$ .

# ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ОБРАБОТКЕ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

## *Лабораторная работа*

### **Оценка распространенности химических элементов в главных разновидностях горных пород**

**Цель работы:** закрепить знания о средней распространенности химических элементов в главных разновидностях горных пород земной коры на примере ряда конкретных элементов.

**Исходные данные:** справочные сведения о средних содержаниях химических элементов в земной коре и главных разновидностях магматических и осадочных горных пород.

#### **Решаемые задачи:**

- проиллюстрировать относительную распространенность ряда химических элементов в различных горных породах с помощью численных показателей и наглядных графиков;
- дать заключение о характерных группах элементов, обычно накапливающихся в тех или иных горных породах.

#### **Общие сведения**

Численные значения средних содержаний химических элементов в земной коре получили наименование *кларков* в честь американского ученого Ф.У. Кларка, который в конце XIX века впервые составил сводку среднего химического состава континентальной земной коры. По мере углубления представлений о строении и составе земной коры кларки постоянно уточняются. Кроме того, к настоящему времени достаточно точно определены средние содержания элементов в главных разновидностях горных пород.

Чтобы оценить, является ли содержание элемента в рассматриваемом геологическом объекте, в данном случае – в той или иной горной породе, повышенным либо пониженным по сравнению с кларком земной коры, удобно использовать так называемый *кларк*

*концентрации* - численный показатель, вычисляемый как отношение содержания элемента в данной породе  $C$  к кларку  $C_K$ :

$$KK = C/C_K$$

Если в числитель этой формулы подставляются средние содержания элементов в горной породе определенного типа, то вычисленные величины кларков концентрации тоже будут представлять собой средние значения для данной разновидности пород.

Значение  $KK > 1$  говорит о том, что для данного элемента характерно относительное накопление в соответствующей разновидности горных пород; иными словами, данный химический элемент является типичным, характерным для этой породы. И наоборот, значения  $KK < 1$  свидетельствуют, что данный элемент обычно содержится в соответствующей породе в пониженных (дефицитных) количествах.

Проанализировав таблицы данных по средним содержаниям и кларкам концентрации элементов в различных горных породах и построив иллюстративные графики, легко сделать заключение о группах элементов, характерных либо, наоборот, нехарактерных для пород того или иного типа.

### ***Порядок выполнения работы***

1. Каждому студенту выдается номер варианта, которому соответствует свой набор элементов. Используя справочные табличные данные по средним содержаниям химических элементов в земной коре и главных разновидностях магматических пород, составить таблицу средних содержаний заданного вариантом работы набора элементов в разных магматических породах (табл. 1).

2. Построить графики, демонстрирующие средние значения кларков концентрации элементов в различных магматических породах. По горизонтальной оси через равные интервалы откладывают категории – типы пород в той же последовательности, что и в таблице (ультраосновные – основные... - ... - щелочные). По вертикальной оси откладывают численные значения средних значений кларков концентрации элементов. При этом строят 2 комплексных графика: на одном совмещаются частные графики макроэлементов

(главных породообразующих элементов из заданного вариантом набора), на другом – частные графики микроэлементов. Если на том или ином графике значения  $KK$  каких-либо элементов выходят за пределы интервала 0.1 – 10, для вертикальной оси желательно использовать логарифмический масштаб.

Таблица 1

**Форма таблицы средних содержаний химических элементов в земной коре**

Магматические горные породы	Средние содержания химических элементов				
	<i>Si, %</i>	<i>Mg, %</i>	<i>Li, г/т</i>	<i>Sb, г/т</i>	.....
<i>Ультраосновные</i>	.....	.....	.....	.....	.....
<i>Основные (базальты континентов)</i>	.....	.....	.....	.....	.....
<i>Основные (базальты океанов)</i>	.....	.....	.....	.....	.....
<i>Средние</i>	.....	.....	.....	.....	.....
<i>Кислые</i>	.....	.....	.....	.....	.....
<i>Щелочные (сиениты)</i>	.....	.....	.....	.....	.....
<i>Кларк земной коры</i>	.....	.....	.....	.....	.....

Примечание: набор элементов в «шапке» таблицы заполняется в соответствии с вариантом задания.

3. Построить график соотношения средних содержаний элементов в континентальных и океанических базальтах. По горизонтальной оси откладывают символы элементов в том же порядке, что и в таблице. По вертикальной оси откладывают отношения средних содержаний элементов в континентальных (числитель) и океанических (знаменатель) базальтах. Если численные значения отношений выходят за пределы интервала 0.1 – 10, для вертикальной желательнее использовать логарифмический масштаб.

4. Проанализировав полученные таблицы и графики, следует сделать заключение о наиболее характерных и наиболее дефицитных элементах тех или иных магматических пород. Результаты представить в форме таблицы 2.

Таблица 2

**Форма таблицы характерных и дефицитных элементов магматических пород**

Разновидности магматических пород	Наиболее характерные (относительно накапливающиеся) элементы	Нехарактерные (наиболее дефицитные) элементы
<i>Ультраосновные</i>	<i>Mg, Ni, .....</i>	<i>Si, .....</i>
<i>Основные</i>	.....	.....
<i>Средние</i>	.....	.....
<i>Кислые</i>	.....	<i>Mg, .....</i>
<i>Щелочные (сиениты)</i>	.....	<i>Mg, .....</i>

В этой таблице каждый элемент следует указывать только для тех пород, в которых кларк концентрации достигает экстремального или почти экстремального значения. Например, средние содержания магния уменьшаются в следующей последовательности: ультраосновные породы (27,3%) – основные породы (базальты океанов – 4,57%, базальты континентов – 4,08%) – средние породы (1,96%) – кислые породы (0,66%) – щелочные породы (0,58%). Поэтому магний является наиболее характерным элементом ультраосновных магматических пород (резко повышенное относительно других магматических пород среднее содержание) и наименее характерным элементом кислых и щелочных магматических пород (наиболее низкие, близкие по величине средние содержания).

Таблица 3

**Форма таблицы относительного накопления элементов**

Сравнение континентальных и океанических базальтов	Относительно накапливающиеся элементы
<i>Континентальные базальты</i>	.....
<i>Океанические базальты</i>	<i>Mg, .....</i>

При заполнении таблицы 3 оперируют рассчитанными отношениями коэффициентов концентрации либо средних содержаний элементов в континентальных (числитель) и океанических (знаменатель) базальтах. Например, у магния отношение соответствующих содержаний равно  $4,08\% / 4,57\% = 0,89$ , поэтому магний попадает в нижнюю строчку как элемент, относительно накапливающийся в

океанических базальтах. Если указанное отношение, наоборот, больше единицы, элемент более распространен в континентальных базальтах. Если же отношение равно или почти равно единице, соответствующий элемент не проявляет дифференциации между двумя главными типами базальтов и в таблице не указывается.

5. Аналогично пункту 1, составить таблицу средних содержаний заданного вариантом работы набора элементов в разных осадочных породах: глинах и глинистых сланцах, песчаниках, карбонатных породах.

6. Аналогично пункту 2, построить графики, демонстрирующие средние значения кларков концентрации элементов в различных осадочных породах.

7. Аналогично пункту 4, проанализировать полученные таблицы и графики и сделать заключение о характерных и нехарактерных элементах тех или иных осадочных пород. Результаты представить в виде таблицы 4:

Таблица 4

**Форма таблицы характерных и дефицитных элементов осадочных пород**

Разновидности осадочных пород	Характерные (относительно накапливающиеся) элементы	Нехарактерные (дефицитные) элементы
<i>Глины и глинистые сланцы</i>	.....	.....
<i>Песчаники</i>	.....	<i>Mg</i> , .....
<i>Карбонатные породы</i>	<i>Mg</i> , .....	.....

Поскольку здесь сравниваются всего лишь три главные разновидности осадочных пород, каждый элемент следует указывать только для той породы, в которой кларк концентрации или содержание достигает экстремального значения. Например, средние содержания магния равны: в глинах и глинистых сланцах – 1,54%, в песчаниках – 0,73%, в карбонатных породах – 4,6% (при кларке земной коры 2,26% кларки концентрации равны, соответственно, 0,68, 0,32 и 2,04). Поэтому магний является наиболее характерным элементом карбонатных осадочных пород и не характерен для песчаников. Заметим, что если даже максимальный средний кларк концентрации какого-либо элемента оказывается меньше единицы, все равно сле-

дует считать, что элемент накапливается в данной осадочной породе относительно двух других типов осадочных пород, и этот элемент попадает в разряд характерных (относительно накапливающихся).

### ***Рекомендации по выполнению работы***

Поскольку все вычисления и графические построения являются простыми, работа легко может быть выполнена вручную с использованием карманного калькулятора, карандаша и линейки. Однако более удобно выполнять работу на компьютере с использованием программы Excel или других программ, позволяющих работать с электронными таблицами и строить графики. Результаты представляют в виде рукописных материалов либо распечаток.

### ***Варианты заданий***

Номер варианта	Набор химических элементов
1)	Si, Ca, Na, Mg, Cu, Zn, Ni, Co, Be, Ta, Nb, U;
2)	Si, Al, Fe, K, Cu, Pb, Zn, Cr, Co, La, Ce, Th;
3)	Si, Ca, Mg, Al, Ti, V, Li, Be, Sr, Mn, Co, Pt;
4)	K, Na, Ca, Mg, P, C, V, Zn, W, Mo, Sr, Ni;
5)	Fe, Si, Al, K, U, Th, Cr, Ni, Co, Au, W, Li;
6)	Mg, Ca, Na, Al, La, Y, Sc, Cu, Zn, Pb, Sn, W;
7)	Si, Al, K, Fe, Li, Be, Mn, Zr, Sm, Nd, U, Cr;
8)	Al, Mg, Ca, Na, Cr, Ni, Co, Pd, V, Ti, Ga, Be;
9)	Si, Al, Fe, Ca, Sr, Ba, W, Mo, Zn, Pb, Sn, Ta;
10)	O, Si, Mg, K, Sb, As, Ni, Co, Be, Li, Au, Ag;
11)	Fe, Mg, K, Al, Cr, Ni, V, Mn, C, Sr, W, Sn;
12)	Si, Al, Na, Mg, U, Zr, Hf, La, Ce, S, Cu, Ni.

### *Лабораторная работа*

## **Определение абсолютного возраста магматических горных пород и типа источников магм по изотопным отношениям**

**Цель работы:** научиться определять абсолютный возраст древних магматических горных пород по соотношениям радиоактивных и радиогенных изотопов в породе и слагающих ее минералах, а также оценивать вероятный тип исходных магм по индикаторным изотопным параметрам.

**Исходные данные:** таблицы соотношений изотопов Rb и Sr (рубидий-стронциевый метод) или Sm и Nd (самарий-неодимовый метод) в пробах породы или минералов данной породы, полученные с помощью масс-спектрометрического анализа. Данные для расчетов выдает преподаватель.

#### **Решаемые задачи:**

- определить абсолютный возраст  $t$  (в млн. лет) изучаемой породы;
- определить индикаторный изотопный параметр ( $I_{Sr}$  или  $\epsilon_{Nd}$ ) и по его величине сделать заключение о типе магматического источника, из которого образовалась изучаемая порода.

#### **Общие сведения и методические указания**

Радиологические (ядерно-геохронологические) методы определения абсолютного возраста минералов и горных пород используют соотношения радиоактивных (материнских, родительских) и радиогенных (дочерних) изотопов. В основе лежит закон радиоактивного распада естественных радионуклидов и соответствующего накопления дочерних стабильных нуклидов. С учетом возможного наличия некоторого начального количества атомов дочернего изотопа в магме в момент ее застывания, связь между дочерним и материнским изотопом запишется следующим образом:

$$D = D_0 + P(e^{\lambda t} - 1),$$

где  $D_0$  - начальное количество атомов дочернего изотопа в минерале или породе в момент их образования;  $D$  - количество атомов дочернего изотопа в настоящий момент времени;  $P$  – количество атомов материнского (родительского) изотопа в настоящий момент;  $\lambda$  - постоянная радиоактивного распада материнского изотопа,  $t$  – абсолютный возраст минерала или породы, т.е. время, прошедшее с момента образования породы до настоящего момента. При практическом использовании этого уравнения все его члены нормируются на количество атомов определенного нерадиогенного (стабильного) изотопа дочернего элемента  $D_s$ , т.е. используются не абсолютные, а относительные количества радиоактивного и радиогенного изотопов  $D/D_s$ ,  $D_0/D_s$ ,  $P/D_s$ .

Наиболее надежные оценки возраста магматической породы могут быть получены на основе так называемой *изохронной* модели. Ее использование правомочно, если исследуемые образцы породы или минералов можно рассматривать как изотопную систему, удовлетворяющую следующим допущениям:

- 1) все исследуемые образцы изучаемой породы или извлеченных из нее минералов когенетичны, т.е. образовались в одном процессе кристаллизации магмы и имеют одинаковый возраст;
- 2) в момент своего образования они захватили разное количество дочернего элемента, но одинакового изотопного состава;
- 3) система оставалась закрытой для материнского и дочернего элементов с момента образования породы или ее минералов до настоящего времени (либо, в крайнем случае, изотопы материнского и дочернего элементов частично мигрировали, но в таких атомарных количествах, которые не изменили изотопных соотношений).

При соблюдении этих условий в координатах относительных атомных количеств материнского и дочернего изотопов точки, соответствующие разным образцам (пробам), ложатся на прямую линию – *изохрону*, а по параметрам этой линии вычисляются абсолютный возраст  $t$  и начальное отношение изотопов дочернего элемента  $D_0/D_s$ .

Уравнения *изохрон* рубидий-стронциевого и самарий-неодимового методов, которые в последнее время очень широко используются для изучения древних магматических пород, записыва-

ют через соотношения атомных количеств изотопов следующим образом:

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} = \left( \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_0 + \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} \times \left( e^{\lambda_{\text{Sm}} t} - 1 \right)$$

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} = \left( \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_0 + \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \times \left( e^{\lambda_{\text{Rb}} t} - 1 \right)$$

Эти уравнения можно записать в обобщенном виде так:

$$Y_i = a + X_i \times b$$

Если у нас имеется не менее 3-х измерений изотопных соотношений  $X_i$  и  $Y_i$ , т.е. количество уравнений типа  $Y_i = a + bX_i$  не менее трех ( $n \geq 3$ ), то значения параметров  $a$  и  $b$  можно найти как оценки параметров уравнения линейной регрессии с положительным коэффициентом корреляции  $r$ .

Работу с изотопными данными следует начинать с построения поля корреляции изотопных отношений  $X_i$  и  $Y_i$  на графике с горизонтальной координатой  $X$  и вертикальной  $Y$ . Если все  $n$  точек, по визуальной оценке, хорошо укладываются на наклонно возрастающую прямую линию, то это означает, что можно пользоваться изохронной моделью и в последующих вычислениях использовать результаты анализа всех  $n$  проб. Если окажется, что большинство точек ложатся на прямую, а 1–2 точки резко отклоняются от нее, это означает, что в соответствующих 1-2 пробах либо была нарушена закрытость изотопной системы, либо соответствующие минералы или фрагменты породы имеют иной возраст, чем остальные минералы изучаемой породы. В этом случае нужно исключить данные по отклоняющимся пробам из дальнейших расчетов. Если же большинство точек не укладывается на прямую линию, то применение изохронной модели вообще неправомерно, и расчеты, методика которых описана ниже, выполнять не следует.

На заре применения изотопных методов геохронологии абсолютный возраст  $t$  вычисляли по тангенсу угла наклона изохроны (параметр  $b$  линейного уравнения  $Y = a + bX$ ), который определяли

непосредственно по графику. Сейчас используют специальные математические алгоритмы.

Для определения абсолютного возраста  $t$  и других искомым параметров в упрощенном варианте можно воспользоваться уравнением приведенной главной оси линейной регрессии. Оценки параметров уравнения  $Y = a + bX$  будут следующими:  $b = S_y / S_x$ ;

$a = \bar{Y} - b\bar{X}$ , где  $\bar{X}$  и  $\bar{Y}$  – средние арифметические значения  $X$  и  $Y$ , соответственно;  $S_x$  и  $S_y$  – их среднеквадратические (стандартные) отклонения. Точность оценок  $a$  и  $b$  определяется погрешностями  $s(a)$  и  $s(b)$ :

$$s(a) = S_y \sqrt{\frac{1-r^2}{n-2}};$$

$$s(b) = b \sqrt{\frac{1-r^2}{n-2}}.$$

Абсолютный возраст изучаемого геологического объекта оценивается через параметр наклона изохроны  $b$ :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln(1+b).$$

Для рубидий-стронциевого метода  $\lambda_{Rb} = 1,42 \times 10^{-11}$  год<sup>-1</sup>, для самарий-неодимового  $\lambda_{Sm} = 6,54 \times 10^{-12}$  год<sup>-1</sup>.

Начальные отношения изотопов стронция  $I_{Sr} = ({}^{87}Sr/{}^{86}Sr)_0$  или неодима  $I_{Nd} = ({}^{143}Nd/{}^{144}Nd)_0$  определяются величиной параметра  $a$ , который на графике изохроны находится в точке ее пересечения с осью ординат  $Y$ :  $I = a$ . Полученная величина начального изотопного отношения  $I$  позволяет прояснить генезис изучаемых пород.

Низкие значения начального отношения изотопов стронция ( $I_{Sr} < 0,706$ ) обычно интерпретируются как связанные с тем обстоятельством, что источником магмы и образовавшейся из нее породы был мантийный материал, а высокие значения этого параметра ( $I_{Sr} > 0,706$ ) указывают на коровый магматический очаг либо переплавление корового материала в более глубинном очаге. В некоторых случаях повышенное значение  $I_{Sr}$  может указывать на то, что магма, произошедшая из глубинного источника, на своем пути ас-

симилировала коровый материал. Указанное здесь граничное значение 0,706, однако, при более глубоком изучении оказывается не универсальным: в породах различного происхождения: в целом отмечается тенденция некоторого уменьшения  $I_{Sr}$  от более молодых к более древним магматическим образованиям.

По начальному отношению изотопов неодима обычно вычисляется специальный параметр  $\varepsilon_{Nd}$ , который характеризует соотношение  $I_{Nd}$  с модельным отношением соответствующих изотопов неодима на момент образования породы  $I_{Nd\ CHUR}$  в так называемом мантийном однородном хондритовом резервуаре, обозначаемом CHUR (от слов *Chondritic Uniform Reservoir*):

$$\varepsilon_{Nd} = \left( \frac{I_{Nd}}{I_{Nd\ CHUR}} - 1 \right) \times 10^4$$

Согласно модели Де-Паоло и Вассербурга, отношения изотопов Sm и Nd в CHUR равны отношениям в хондритовых метеоритах в любой момент геологического времени. Современные отношения в хондритах следующие:  $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR} = 0,512638$ ;  $(^{147}Sm/^{144}Nd)_{CHUR} = 0,1967$ . Это позволяет вычислить  $I_{Nd\ CHUR}$  для того времени образования породы  $t$ , которое было определено по изохроне:

$$I_{Nd\ CHUR} = (^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR} - (^{147}Sm/^{144}Nd)_{CHUR} \times (e^{\lambda_{Sm} t} - 1)$$

С учетом этого  $\varepsilon_{Nd}$  вычисляется по следующей формуле:

$$\varepsilon_{Nd} = \left( \frac{I_{Nd}}{0.512638 - 0.1967 (e^{\lambda_{Sm} t} - 1)} - 1 \right) \times 10^4$$

Интерпретация полученной величины  $\varepsilon_{Nd}$  обычно следующая:  $\varepsilon_{Nd}=0$  соответствует магматической породе, произошедшей из однородного хондритового мантийного резервуара (CHUR);  $\varepsilon_{Nd}>0$  – породе, произошедшей из материала так называемой деплетированной мантии (DM – *Depleted Mantle*), обедненной некогерентными элементами;  $\varepsilon_{Nd}<0$  – породе корового происхождения либо глубин-

ной породе, произошедшей из магмы, включавшей переплавленный коровый материал, т.е. продукту так называемой обогащенной мантии (ЕМ – *Enriched Mantle*). Отрицательные значения  $\varepsilon_{Nd}$  могут быть встречены и в глубинных магматических породах, если магма на своем пути ассимилировала верхнекоровый материал.

Погрешности оценок возраста  $\Delta t$  и начального изотопного отношения  $\Delta I$  с доверительной вероятностью  $q$  вычисляются по формулам:

$$\Delta t = \frac{1}{\lambda} \times \frac{k(q, f) \times s(b)}{1 + b}$$

$$\Delta I = k(q, f) \times s(a)$$

В этих формулах  $k(q, f)$  – значение критерия Стьюдента для доверительной вероятности  $q$  (обычно выбирается  $q=95\%$ , что отвечает уровню значимости 5%, или 0,05) и числа степеней свободы  $f=n-2$ . Значения  $k(q, f)$  для малых выборок, взятые из справочников по математической статистике, приводятся в таблице 5.

Таблица 5

Значения критерия Стьюдента для выборок малого объема

$f$	$k(q=95\%, f)$	$f$	$k(q=95\%, f)$
1	12,706	6	2,447
2	4,303	7	2,365
3	3,182	8	2,306
4	2,776	9	2,262
5	2,571	10	2,228

Точность определения  $\varepsilon_{Nd}$  удовлетворительно оценивается по приближенной формуле:

$$\Delta \varepsilon_{Nd} = \left( \frac{\Delta I_{Nd}}{0.512638 - 0.1967 (e^{\lambda_{Sm} t} - 1)} \right) \times 10^4$$

или по эквивалентной формуле:

$$\Delta \varepsilon_{Nd} = (10^4 + |\varepsilon_{Nd}|) \times \frac{\Delta I_{Nd}}{I_{Nd}}$$

Заметим в заключение, что более совершенные алгоритмы оценки абсолютного возраста и начальных изотопных отношений, а также их точности используют более сложный способ оценки параметров  $a$  и  $b$  уравнения  $Y = a + bX$  методом наименьших квадратов с учетом точности каждого отдельного аналитического определения изотопных отношений  $X_i$  и  $Y_i$ . Для этого применяются специальные компьютерные программы (“Isoplot” и другие).

### ***Порядок выполнения работы***

1. По полученным от преподавателя исходным данным построить график в координатах соответствующих изотопных отношений, на котором показать точки изотопных отношений в пробах и линию изохроны. Принять решение о возможности использования всех или части исходных данных при определении возраста породы  $t$  и других параметров по изохроне.

2. Произвести расчеты, описанные в предыдущем разделе.

3. По изотопным данным сделать выводы о геологическом возрасте изученной породы и ее генезисе.

*Дополнительное задание, которое может быть выдано отдельным студентам для углубленного изучения вопроса:* произвести расчеты на компьютере по программе Isoplot и сравнить результаты, полученные по обоим алгоритмам.

### ***Рекомендации по выполнению работы и оформлению результатов***

Расчеты желательно выполнять на компьютере с использованием электронных таблиц (Excel или др.), хотя вычисления могут быть произведены и на карманном калькуляторе. Во всех промежуточных расчетах точность вычислений должна быть максимальной – по крайней мере, необходимо сохранять значащих цифр после запятой на одну больше, чем максимальное число значащих цифр в исходных данных, характеризующих соотношения изотопов. Итоговые

значения абсолютного возраста и погрешности его определения обычно записываются с точностью до целых миллионов лет. Итоговые значения начального изотопного отношения  $I$  обычно записываются с точностью до 4-6 значащих цифр, значения  $\varepsilon_{Nd}$  – с точностью до 1-2 значащих цифр после запятой (с учетом вычисленной погрешности определения этих параметров).

***Результативные материалы:***

По окончании выполнения лабораторной работы, студент должен представить преподавателю следующие материалы:

- таблица исходных данных (табл. 6);
- график, на котором показаны точки изотопных отношений в пробах и линия изохроны (рис. 1);
- промежуточные вычисления;
- итоговые значения  $t \pm \Delta t$ ,  $I \pm \Delta I$ ,  $\varepsilon_{Nd} \pm \Delta \varepsilon_{Nd}$  (последний параметр – только в случае изучения Sm-Nd системы);
- выводы о геологической эпохе образования изученной породы и типе исходной магмы.

**Пример построения графика и выполнения расчетов**

Таблица 6

**Результаты изотопного анализа базальта**

№	Номер пробы	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Ур. перп.
		X	Y	Y(X)
-	-	0		0,511147
1	Б-1/1	0,0917	0,511885	0,511882
2	Б-1/3	0,1227	0,512129	0,512130
3	Б-1/5	0,1214	0,512113	0,512120
4	Б-2/2	0,1712	0,512517	0,512519
5	Б-2/3	0,1689	0,512494	0,512501
6	Б-2/5	0,1838	0,512610	0,512620
8	Б-3/4	0,1671	0,512510	0,512486
7	Б-3/3	0,1589	0,512530	

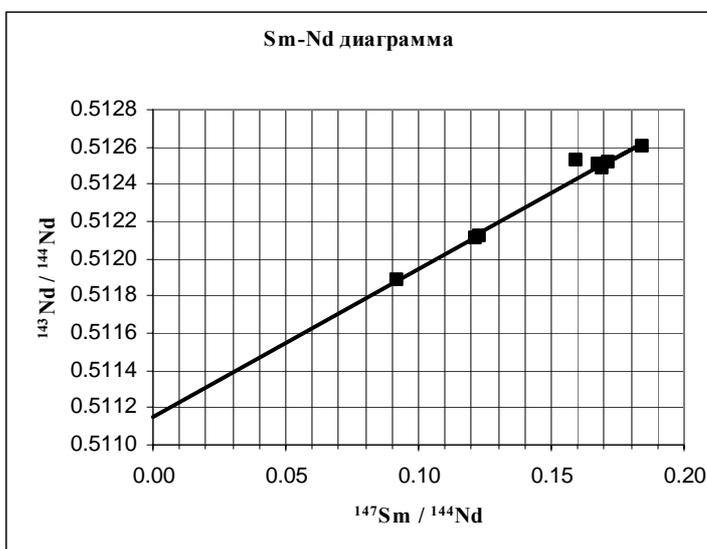


Рис. 1. Sm-Nd диаграмма. Проба № 7 (Б-3/3) исключена из расчетов как резко отклоняющаяся от изохроны

Результаты расчетов:

	X	Y
Средние значения:	0,146678	0,5123226
Станд. отклонения:	0,034473238	0,000276223
Коэфф.коррел. $r =$	0,999168	
$b =$	0,008012669	
$a =$	0,511147	
$S(b) =$	0,000133446	
$S(a) =$	0,0000046	
$t =$	1 220 296 356 лет	
$\varepsilon_{Nd} =$	1,66	
$\Delta t =$	49 533 164 лет	
$\Delta I_{Nd} =$	0,000011	
$I_{Nd} =$	0,511 147 $\pm$ 0,000 011	
$\Delta\varepsilon_{Nd} =$	0,22	

ВЫВОДЫ:

Абсолютный возраст базальта составляет  $1220 \pm 50$  млн. лет.  
 $\varepsilon_{Nd} = 1,7 \pm 0,2$ , поэтому вероятный источник базальтовой магмы – деплетированная верхняя мантия. Учитывая положительное, но небольшое по величине значение  $\varepsilon_{Nd}$ , можно также предположить присутствие и другого компонента магмы – типа CHUR.

## Варианты заданий

### Вариант 1

С помощью Rb-Sr метода оценить абсолютный возраст  $t$  и начальное отношение  $I_{Sr}$ , а также погрешности этих оценок для биотитовых пород Северного Приладожья.

N п/п	Номер пробы	$^{87}Rb/^{86}Sr$	
		X	Y
1	4-Л	0,8584	0,7299
2	2-Л	1,2910	0,7403
3	3-Л	1,8367	0,7257
4	1-Л	3,9484	0,8128
5	5-Л	5,6027	0,8534

### Вариант 2

С помощью Rb-Sr метода оценить абсолютный возраст  $t$  и начальное отношение  $I_{Sr}$ , а также погрешности этих оценок для гранитов Химскирк в Тасмании.

N п/п	Номер пробы	$^{87}Rb/^{86}Sr$	
		X	Y
1	1	1,550	0,7268
2	3	20,445	0,8200
3	5	20,610	0,8160
4	7	28,530	0,8642

### Вариант 3

С помощью Rb-Sr метода оценить абсолютный возраст  $t$  и начальное отношение  $I_{Sr}$ , а также погрешности этих оценок для гранитов Химскирк в Тасмании.

N п/п	Номер пробы	$^{87}Rb/^{86}Sr$	
		X	Y
1	2	12,395	0,7849
2	4	20,435	0,8156
3	6	24,900	0,8322
4	8	51,595	0,9617

#### Вариант 4

С помощью Rb-Sr метода оценить абсолютный возраст  $t$  и начальное отношение  $I_{Sr}$ , а также погрешности этих оценок для гранитов Химскирк в Тасмании.

N п/п	Номер пробы	$^{87}Rb/^{86}Sr$	$^{87}Sr/^{86}Sr$
		X	Y
1	9	50,54	0,9584
2	10	86,51	1,1351
3	11	106,40	1,2300
4	12	157,35	1,4900

#### Вариант 5

С помощью Rb-Sr метода оценить абсолютный возраст  $t$  и начальное отношение  $I_{Sr}$ , а также погрешности этих оценок для лампроитов Костомукши (Карелия).

N п/п	Номер пробы	$^{87}Rb/^{86}Sr$	$^{87}Sr/^{86}Sr$
		X	Y
1	Д-26-вал	0,25361	0,708870
2	Д-26-пироксен	0,11693	0,703967
3	Д-26-флогопит	23,66960	1,122099
4	Д-26-легк, фр,	0,18967	0,707199
5	Д-26-8-вал	0,22386	0,709684

#### Вариант 6

С помощью Rb-Sr метода оценить абсолютный возраст  $t$  и начальное отношение  $I_{Sr}$ , а также погрешности этих оценок для лампроитов Костомукши (Карелия).

N п/п	Номер пробы	$^{87}Rb/^{86}Sr$	$^{87}Sr/^{86}Sr$
		X	Y
1	Д-26-флогопит	23,66960	1,122099
2	Д-26-легк, фр,	0,18967	0,707199
3	Д-25-пироксен	0,00428	0,703877
4	Д-25-флогопит	2,20870	0,742751

### Вариант 7

С помощью Sm-Nd метода оценить абсолютный возраст  $t$ , начальное отношение  $I_{Nd}$  и  $\epsilon_{Nd}$ , а также погрешности этих оценок для лампроитов Костомукши (Карелия).

N п/п	Номер пробы	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	
		X	Y
1	Д-26-вал	0,06547	0,511102
2	Д-26-пироксен	0,07420	0,511184
3	Д-26-флогопит	0,05014	0,510982
4	Д-26-легк. фракция	0,07376	0,511168
5	Д-26-8-вал	0,08947	0,511299

### Вариант 8

С помощью Sm-Nd метода оценить абсолютный возраст  $t$ , начальное отношение  $I_{Nd}$  и  $\epsilon_{Nd}$ , а также погрешности этих оценок для лампроитов Костомукши (Карелия).

N п/п	Номер пробы	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	
		X	Y
1	Д-26-вал	0,06547	0,511102
2	Д-26-пироксен	0,07420	0,511184
3	Д-26-флогопит	0,05014	0,510982
4	Д-25-вал	0,06931	0,511203
5	Д-25-пироксен	0,14424	0,511804
6	Д-25-флогопит	0,07326	0,511230

### Вариант 9

С помощью Rb-Sr метода оценить абсолютный возраст  $t$  и начальное отношение  $I_{Sr}$ , а также погрешности этих оценок для риолитов Кумлай-Коксарекского прогиба Тянь-Шаня.

N п/п	Номер пробы	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	
		X	Y
1	99	42,76	0,87486
2	100	48,63	0,90236
3	103	44,88	0,88584
4	104	38,82	0,85795

### Вариант 10

С помощью Rb-Sr метода оценить абсолютный возраст  $t$  и начальное отношение  $I_{Sr}$ , а также погрешности этих оценок для минеральных фракций из риолита Тянь-Шаня.

N п/п	Номер пробы	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ X	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Y
1	100-1-санидин	15,99	0,77432
2	100-2-санидин	16,72	0,77637
3	100-3-ортоклаз	29,86	0,82696
4	100-4-ортоклаз	48,05	0,89356
5	100-5-базис	74,50	1,00767
6	100-6-кальцит	0,064	0,70813

### *Лабораторная работа*

#### **Выявление и картирование геохимических аномалий по результатам геохимической съемки**

**Цель работы:** научиться оценивать параметры геохимического фона, выявлять и картировать геохимические аномалии по результатам геохимической съемки.

**Исходные данные:** результаты площадной геохимической съемки в виде содержаний рудного элемента в точках опробования (варианты заданий выдаются преподавателем).

**Решаемые задачи:**

- определить параметры геохимического фона данного элемента: среднефоновое содержание  $C_{\phi}$ , стандартное отклонение  $S_{\phi}$  либо стандартный множитель  $\varepsilon_{\phi}$ , характеризующие отклонения нормальных (не являющихся аномальными) содержаний от среднефоновое уровня;
- рассчитать минимально аномальные содержания элемента  $C_{min.an.}$  и  $C'_{min.an.}$ , начиная с которых можно статистически обоснованно выделять аномалии повышенных значений (при  $C \geq C_{min.an.}$  – положительные аномалии) и аномалии пони-

женных значений (при  $C \leq C'_{min.an.}$  – отрицательные аномалии);

- пометить подозреваемые на аномальность точки на схеме геохимического опробования и, с учетом рассчитанных ранее критериев аномальности, оконтурить на схеме положительные и отрицательные аномалии.

#### ***Общие сведения и методические указания.***

При геохимических съемках, особенно детальных масштабов, главный интерес представляют локальные аномалии индикаторных элементов. Если выполняется литохимическое опробование рыхлых отложений, то положительные аномалии рудных элементов могут оказаться вторичными литохимическими ореолами рассеяния рудных залежей. По их положению на местности – под ними, или с учетом смещения вниз по склону – можно прогнозировать наличие искоемых рудных тел и месторождений. Отрицательные аномалии, в свою очередь, могут являться ореолами выноса индикаторных элементов и тоже играют поисковую роль.

Поскольку геохимические аномалии представляют собой участки со значимыми отклонениями содержаний от нормального фонового уровня геохимического поля (местного геохимического фона) с учетом его возможных колебаний в точках опробования, для обоснованного выделения аномалий сначала надо оценить параметры геохимического фона.

#### ***Определение параметров геохимического фона***

Когда в пределах участка съемки преобладают относительно низкие и сравнительно устойчивые содержания элемента (не очень сильно колеблющиеся около постоянного среднего уровня), *геохимический фон можно считать однородным*. Области с такими устойчивыми содержаниями элемента представляют собой однородное нормальное геохимическое поле.

Для оценки фоновых параметров выбирают ту часть площади выполненной съемки, обычно пространственно преобладающую, где преимущественно проявлено нормальное геохимическое поле. При этом на этапе оценки фоновых параметров из рассмотрения и расчетов исключаются те фрагменты площади, где встречены явные

аномалии (например, содержания элемента, на порядок и более отличающиеся от типичного фоновое уровня), а также где заранее известны залежи полезных ископаемых, существенное техногенное загрязнение и т.п. По данным, характеризующим оставшуюся область преимущественно нормального геохимического поля, составляется выборка содержаний элемента, по которой и оцениваются параметры геохимического фона. Способы оценки этих параметров, как и основанные на них критерии выделения аномалий, зависят от того, каким законом лучше аппроксимировать статистическое распределение содержаний элемента в выборке. Для микроэлементов, в том числе большинства рудных, обычно лучше подходит аппроксимация логарифмически-нормальным законом распределения, а для макроэлементов (породообразующих) – нормальным (Гауссовым) законом.

Проверка соответствия выборочного распределения тому или иному теоретическому закону может быть осуществлена разными способами: путем визуального анализа гистограммы или вариационной кривой частот выборочного распределения; с помощью визуального анализа графика накопленной частоты выборочного распределения, построенного с использованием специального вероятностного вертикального масштаба; с помощью расчета значений асимметрии и эксцесса выборочного распределения и теста на допустимость отклонения полученных значений от нуля; с использованием других статистических критериев проверки распределения содержаний или их логарифмов на нормальность: Фишера, Колмогорова-Смирнова и др. В случае явных отличий выборочного распределения от теоретического, обычно в крайних частях, т.е. в областях самых низких и (или) самых высоких содержаний, выборку дополнительно «чистят», выбрасывая из нее указанные самые низкие и (или) высокие значения, и продолжают работу с полученной усеченной выборкой.

В некоторых случаях именно по гистограмме или вариационной кривой частот распределения выясняется необходимость разделения выборки на две или даже более частей, и тогда следует выяснить причину неоднородности данных, разделить общую неодно-

родную выборку на части в соответствии с установленной причиной и далее работать отдельно с каждой частной выборкой.

В конце концов для очищенной фоновой выборки или нескольких главных фоновых выборок выбирают аппроксимацию тем законом распределения, которое лучше соответствует статистическому распределению выборочных данных. Для микроэлементов, если степень соответствия и тому, и другому теоретическому закону примерно одинакова, лучше воспользоваться аппроксимацией логарифмически-нормальным законом.

Типичный средний уровень содержания элемента характеризуется среднефоновым содержанием  $C_\phi$  (термин «среднефоновое содержание» часто заменяют другими: «фоновое значение содержания», «фоновое содержание», или просто «геохимический фон»). Независимо от закона распределения содержаний, наиболее надежной оценкой этой величины обычно является медианное содержание:

$$C_\phi = C_{ME},$$

значение которого сравнительно мало подвержено влиянию аномальных значений, если таковые остались в выборке даже после ее усечения (по этому признаку медианное значение, или просто медиана, является так называемой робастной оценкой). С другой стороны, если фоновая выборка достаточна «чиста» от возможных аномальных значений, в качестве  $C_\phi$ , в зависимости от закона распределения, может быть взято одно из двух средних значений – среднее арифметическое  $\bar{C}$  либо среднее геометрическое  $\tilde{C}$  :

при нормальном законе	$C_\phi = \bar{C},$
при логнормальном законе	$C_\phi = \tilde{C}.$

Для того чтобы охарактеризовать уровень отклонений содержаний элемента в отдельных фоновых пробах от среднефонового значения, при нормальном законе статистического распределения используется величина стандартного (среднеквадратического) отклонения  $S_\phi$ .

При логарифмически-нормальном законе вместо  $S_\phi$  применяется стандартный множитель  $\varepsilon_\phi$ , который является безразмерной

величиной и характеризует стандартное (среднеквадратическое) отклонение  $S_{\log\phi}$  логарифмов содержаний от логарифма среднефонового значения, т.е.:

$$\log \varepsilon_{\phi} = S_{\log\phi}; \quad \varepsilon_{\phi} = \text{antilog}(S_{\log\phi}).$$

Для оценки этих величин тоже можно применить два варианта: робастные оценки по центральной части статистического распределения содержаний или, в случае достаточно «чистого» фонового распределения, традиционные расчетные оценки.

**(1)** Целесообразные способы оценки стандартного отклонения  $S_{\phi}$ .

а) Робастная оценка по квартилям распределения, соответствующим 25% ( $C_{25\%}$ ) и 75% ( $C_{75\%}$ ) накопленной частоты. Эти значения, так же как и  $C_{ME}$ , могут быть или сняты с графика накопленной частоты статистического распределения, или вычислены с помощью статистических компьютерных программ (статистические функции программы Excel, программа Statistica и др.). По левой и правой ветвям центральной части распределения могут быть вычислены две оценки  $S_{\phi}$ :

$$S'_{\phi} = 1.4825 \times (C_{ME} - C_{25\%}),$$

$$S''_{\phi} = 1.4825 \times (C_{75\%} - C_{ME}).$$

Если оба значения близки по величине, целесообразно взять среднее значение из них:

$$S_{\phi} = 0.5 (S'_{\phi} + S''_{\phi}).$$

Если же два значения существенно различаются и есть подозрение, что какое-то из них определено ненадежно или не вполне соответствует фоновой совокупности данных, то в качестве  $S_{\phi}$  лучше взять одно, более надежное значение. Например, если в левой части распределения (низкие содержания) много значений меньше предела обнаружения, которые условно заменены на половину этого предела, то в качестве оценки фонового стандартного отклонения лучше взять  $S_{\phi} = S''_{\phi}$ . Напротив, если правая часть распределения (высокие содержания) неоднородна, то лучше принять  $S_{\phi} = S'_{\phi}$ .

б) Если фоновая выборка достаточна «чиста» либо если робастная оценка невозможна (например, дает нулевой результат), применима традиционная расчетная величина стандартного отклонения для выборки объемом  $n$ :

$$S_{\phi} = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (C_i - C_{\phi})^2} .$$

Эту оценку лучше использовать вместо оценки через квартили распределения также в тех случаях, когда фоновое распределение имеет две близкие по модальным содержаниям и по высоте главные моды либо, являясь одномодальным, имеет сильно уплощенную вершину, а оценка стандартного отклонения, рассчитанная через квартили распределения, существенно превышает значение этого параметра, полученное традиционным расчетным способом. При этом в качестве  $C_{\phi}$  здесь и во всех дальнейших расчетах следует использовать среднее арифметическое значение  $\bar{C}$ .

(2) Целесообразные способы оценки стандартного множителя  $\varepsilon_{\phi}$ .

а) Робастная оценка по квартилям распределения, соответствующим 25% и 75% накопленной частоты либо логарифмов содержаний, либо самих содержаний элемента. Как и в предыдущем случае, эти значения могут быть или сняты с графика накопленной частоты статистического распределения, или вычислены с помощью статистических компьютерных программ.

По квартилям распределения можно вычислить две оценки стандартного множителя:

$$\varepsilon'_{\phi} = (C_{ME} / C_{25\%})^{1.4825} ,$$

$$\varepsilon''_{\phi} = (C_{75\%} / C_{ME})^{1.4825} .$$

Если оба значения близки по величине, целесообразно взять среднее геометрическое значение из них:

$$\varepsilon_{\phi} = \sqrt{\varepsilon'_{\phi} \times \varepsilon''_{\phi}}$$

Если же два значения  $\varepsilon'_\phi$  и  $\varepsilon''_\phi$  существенно различаются или есть подозрение, что какое-то из них определено ненадежно и не вполне соответствует фоновой совокупности данных, то, как и в случае пункта (1), в качестве  $\varepsilon_\phi$  лучше взять одно из них, более надежное значение.

б) Иногда фоновое распределение имеет две близкие по модальным содержаниям и по высоте главные моды или, являясь одномодальным, имеет уплощенную вершину, а вариационная кривая или гистограмма приобретает «чемоданообразный» вид. В таких случаях часто оказывается, что оценка стандартного множителя, рассчитанная через квартили распределения, существенно превышает значение этого параметра, полученное традиционным расчетным способом. Поэтому в тех случаях, когда фоновая выборка достаточна «чиста», а робастная оценка нецелесообразна либо невозможна (например, при использовании дискретных результатов полуколичественного анализа дает результат  $\varepsilon_\phi=1,000$ ), применим традиционный расчет величины стандартного отклонения логарифмов содержаний для выборки объемом  $n$ :

$$S_{\log\phi} = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (\log C_i - \log C_\phi)^2}$$

и далее  $\varepsilon_\phi = \text{antilog}(S_{\log\phi})$ . При этом в качестве  $C_\phi$  здесь и во всех дальнейших расчетах следует использовать среднее геометрическое значение  $\tilde{C}$ .

В практике геохимических поисков нередко бывают случаи, когда *геохимический фон в пределах участка съемки неоднороден* за счет изменчивых геологических или ландшафтных условий. В таких ситуациях оценку параметров местного фона проводят отдельно для каждого из выделенных сравнительно однородных фрагментов территории по соответствующей частной выборке данных. Применяют и другие математические алгоритмы определения параметров геохимического фона (нормального фонового геохимического поля). При этом оцениваемые параметры в общем случае оказываются переменными по площади участка.

Определение минимально аномальных содержаний элемента и выделение аномалий на участке съемки

При однородном геохимическом нормальном поле значения минимально аномальных содержаний элемента вычисляются по следующим формулам.

В случае нормального распределения фоновых содержаний:

$$C_{\min.an.} = C_{\phi} + \frac{3}{\sqrt{m}} S_{\phi},$$
$$C'_{\min.an.} = C_{\phi} - \frac{3}{\sqrt{m}} S_{\phi}.$$

В случае логарифмически нормального распределения для логарифмов содержаний:

$$\log C_{\min.an.} = \log C_{\phi} + \frac{3}{\sqrt{m}} S_{\log \phi},$$
$$\log C'_{\min.an.} = \log C_{\phi} - \frac{3}{\sqrt{m}} S_{\log \phi},$$

или, что то же самое, для самих содержаний:

$$C_{\min.an.} = C_{\phi} \times \varepsilon_{\phi}^{+\frac{3}{\sqrt{m}}},$$
$$C'_{\min.an.} = C_{\phi} \times \varepsilon_{\phi}^{-\frac{3}{\sqrt{m}}}.$$

В указанных формулах  $m$  – это количество пространственно близких точек, подозреваемых на аномальность, т.е. с отклонениями содержаний от среднефоновое значения в одну сторону (в большую для положительных аномалий, в меньшую – для отрицательных) и расположенных вблизи друг от друга (например, на одном профиле и/или на соседних профилях) таким образом, что их можно объединить в единый связный или почти связный контур.

Величина  $m$  берется в пределах от 1 до 9. В том случае, если количество проверяемых на аномальность точек больше девяти, все равно в формулы подставляется  $m=9$ , поскольку практика применения этих критериев показала, что дальнейшее увеличение величины  $m$  может привести к значительному увеличению числа ложных (не-

обоснованно, случайно выделяемых) геохимических аномалий. С учетом этого, для выделения и положительных, и отрицательных аномалий вычисляются по девять минимальных уровней аномальности. Например, для выделения положительных аномалий это будут значения  $C_{min.an.}(1)$ ,  $C_{min.an.}(2)$ , ...,  $C_{min.an.}(9)$ . Проверяемые содержания в сближенных точках опробования считаются аномальными, если для каждого из них преодолен соответствующий минимально аномальный уровень:

$C \geq C_{min.an.}(m)$  – положительные аномалии;

$C \leq C'_{min.an.}(m)$  – отрицательные аномалии.

Например, для выделения положительных аномалий  $C_{min.an.}(1) = 22$  г/т,  $C_{min.an.}(2) = 17$  г/т, ...,  $C_{min.an.}(9) = 12$  г/т. Таким образом, чтобы 9 и более точек можно было объединить на карте единым контуром положительной аномалии, содержание в каждой из них должно быть 12 г/т или более. Две соседние точки можно считать принадлежащими единой аномалии и оконтурить как площадную положительную аномалию, если содержание элемента в каждой из них не менее 17 г/т; однако если хотя бы в одной из них содержание менее 17 г/т, а в другой не достигает 22 г/т, то ни одну из этих двух точек нельзя считать аномальной. С другой стороны, если даже в единичной точке съемки, без «подозрительных» соседей, содержание элемента составляет 22 г/т или более, мы признаем ее аномальной и оконтуриваем на карте как локальную аномалию. Для такой одноточечной аномалии вышеописанные критерии соответствует известному в теории вероятностей и математической статистике «правилу трех стандартных отклонений», согласно которому вероятность чисто случайного преодоления принятых минимально аномальных уровней (и, соответственно, ложного выделения аномалий) не превышает 0,27%.

Аналогичным образом выделяются и отрицательные аномалии, содержание элемента в которых ниже геохимического фона.

В более сложных геологических или ландшафтных ситуациях, при неоднородном переменном геохимическом фоне, непосредственное применение вышеописанных правил выделения аномалий оказывается затруднительным. Если при этом оценка параметров

местного фона производилась отдельно для двух или нескольких сравнительно однородных фрагментов территории по двум или нескольким частным выборкам данных, то мы имеем несколько наборов фоновых параметров и можем применить их к соответствующим пробам и точкам. Если же применялись более сложные алгоритмы обработки данных и получены многочисленные наборы фоновых параметров либо непрерывно изменяющиеся по площади их значения, то непосредственное применение традиционных правил становится практически невозможным. В таких ситуациях следует воспользоваться рекомендациями, изложенными ниже.

В общем, при переменном по площади геохимическом фоне, когда каждой точке геохимического поля с координатами  $(x,y)$  и измеренным содержанием  $C(x,y)$  можно поставить в соответствие оценки фоновых параметров  $[ C_{\phi}(x,y); S_{\phi}(x,y)$  или  $\varepsilon_{\phi}(x,y) ]$ , рекомендуется применять следующий унифицированный подход. Исходные значения содержаний элемента в каждой точке съемки стандартизуются по фоновым параметрам или, другими словами, пересчитываются в нормированные содержания  $u(x,y)$  по следующим формулам:

$$u(x,y) = [ C(x,y) - C_{\phi}(x,y) ] / S_{\phi}(x,y)$$

при нормальном распределении фоновых содержаний;

$$u(x,y) = [ \log C(x,y) - \log C_{\phi}(x,y) ] / \log \varepsilon_{\phi}(x,y) .$$

при логарифмически-нормальном распределении.

После такого преобразования минимально аномальные значения нормированных содержаний и правила выделения аномалий становятся универсальными, не зависящими от конкретных численных значений измеренных содержаний:

$$u_{\min.an.} = + \frac{3}{\sqrt{m}} ,$$

$$u'_{\min.an.} = - \frac{3}{\sqrt{m}} .$$

Численные значения критериев выделения положительных и отрицательных аномалий по нормированным содержаниям в зависимости от числа пространственно сближенных проверяемых на аномальность точек приведены таблице 7:

Таблица 7

**Значения критериев выделения положительных и отрицательных аномалий по нормированным содержаниям**

$m$	$u_{min.an.}(m)$	$u'_{min.an.}(m)$
1	3,00	-3,00
2	2,12	-2,12
3	1,73	-1,73
4	1,50	-1,50
5	1,34	-1,34
6	1,22	-1,22
7	1,13	-1,13
8	1,06	-1,06
$\geq 9$	1,00	-1,00

Далее, как и в случае однородного геохимического фона, подозреваемые на аномальность нормированные содержания выносятся на схему расположения точек опробования и по этим критериям выделяют положительные и отрицательные аномалии.

Для выделенных геохимических аномалий нормированное содержание является их показателем контрастности. Аномалии с показателем контрастности по абсолютной величине в пределах от 1 до 3 относятся к слабым (слабоконтрастным), начиная с 3 и более – к достаточно сильным (контрастным).

Заметим также, что в случае точного соответствия содержания в данной точке фону, т.е. при  $C(x,y)=C_{\phi}(x,y)$ , нормированное содержание точно равно нулю; при пониженных по сравнению с фоном содержаниях величина  $u(x,y)$  отрицательна, при повышенных – больше нуля. Поэтому значения нормированных содержаний используются не только для выделения отдельных локальных аномалий, но и для картирования аномальной составляющей геохимического поля в целом.

**Порядок выполнения работы и дополнительные  
методические указания:**

1. Используя полученные исходные данные по содержанию рудного элемента в пределах участка площадной геохимической съемки рыхлых отложений, подготовить выборку для определения параметров геохимического фона. Для решения этой задачи исключить из рассмотрения пробы или фрагменты площади съемки с явно аномальными содержаниями элемента. Оценить визуально по общей таблице исходных данных или по схеме-разноске данных по точкам опробования однородность нормального геохимического поля. Если нормальное поле представляется достаточно однородным, составить таблицу статистического распределения и построить вариационную кривую (либо гистограмму) распределения частот встречи различных содержаний элемента и график накопленной частоты. Графики строятся в двух вариантах: 1) с использованием по горизонтальной оси равномерной шкалы для содержаний элемента и 2) с использованием логарифмической шкалы либо равномерной шкалы для логарифмов содержаний. По указанным графикам оценить, каким законом распределения - нормальным или логарифмически-нормальным – лучше аппроксимировать распределение выборочных данных. Выбрать более подходящую аппроксимацию и использовать ее в дальнейшей работе.

- Исходные данные могут быть представлены в виде результатов приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа (ПКЭСА) с дискретной записью чисел в примерно логарифмическом масштабе с заданным количеством цифр на порядок (например: 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8 – шесть цифр в пределах одного десятичного порядка, а все другие числа могут только в 10; 100; 0,1; 0,01 и т.п. раз отличаться от указанных). В таких случаях при составлении таблицы статистического распределения не следует проводить дополнительную разбивку диапазона измеренных содержаний на интервалы – лучше воспользоваться имеющимися дискретными цифрами как серединами интервалов. Верхние границы интервалов определяются как среднее геометрическое значение между серединами данного и следую-

шего (с более высоким значением) интервала. Если при этом выявится допустимость аппроксимации статистического распределения содержаний логарифмически-нормальным законом, то дополнительно оценивать соответствие нормальному закону не нужно и в дальнейшем надо пользоваться аппроксимацией лог-нормальным законом.

- На компьютере первый этап работы может быть выполнен с использованием программ Excel и Statistica. При выполнении работы вручную график накопленной частоты желательно строить на вероятностном бланке.

2. Если нормальное геохимическое поле даже на взгляд явно неоднородно либо в исходных данных содержится информация о заведомой неоднородности опробованных отложений (например, где-то опробовались пески, а где-то торф, причем пробы торфа дополнительно озолялись перед анализом), то следует разделить территорию участка на относительно однородные фрагменты, а совокупность данных по содержанию элемента – на соответствующие частные выборки. Необходимость разделения неоднородной выборки на части может также выясниться на этапе анализа таблицы, гистограммы (вариационной кривой) или графика накопленных частот распределения.

- Для каждой частной выборки выполнить операции п.1, дальнейшую работу продолжать с учетом принятого разделения совокупности данных на части.

3. Определить величины, необходимые для оценки параметров геохимического фона:  $C_{ME}$ ,  $\bar{C}$  либо  $\tilde{C}$ ,  $S_\phi$  либо  $\varepsilon_\phi$  (в зависимости от принятого закона статистического распределения содержаний). По этим значениям выбрать параметры геохимического фона данного элемента: среднефоновое содержание  $C_\phi$  и стандартное отклонение  $S_\phi$  либо стандартный множитель  $\varepsilon_\phi$  (пару значений в случае однородного фона либо несколько пар значений в случае неоднородного).

- При работе на компьютере необходимые величины могут быть вычислены программами Excel или Statistica. При выполнении работы вручную медиана, 25% и 75% квартили распределения снимаются с графика накопленной частоты.

4. Рассчитать таблицы минимально аномальных содержаний элемента  $C_{min.an.}(m)$  и  $C'_{min.an.}(m)$  либо, если это более целесообразно, пересчитать исходные содержания в нормированные и далее пользоваться значениями  $u_{min.an.}(m)$  и  $u'_{min.an.}(m)$ .

➤ Пересчет исходных содержаний в нормированные легко осуществляется с помощью программ Excel или Statistica.

5. Пометить подозреваемые на аномальность точки на карте-разноске исходных данных или на схеме геохимического опробования. При необходимости записать возле точек соответствующие значения  $C(x,y)$  или  $u(x,y)$ . Проверить эти точки на аномальность и в итоге оконтурить на схеме положительные и отрицательные геохимические аномалии. (Заметим, что часть помеченных подозрительных на аномальность точек, содержания в которых не удовлетворяют рассчитанным критериям выделения аномалий, так и останутся не оконтуренной). Чтобы отрисовать внутреннюю структуру и контрастность выделенных на карте (схеме) аномалий, следует использовать два или несколько контуров: первый (внешний) для самых слабых аномалий, второй (первый вложенный) – для аномалий с контрастностью  $\geq 3$ , третий – с контрастностью  $\geq 5$  и т.д.

➤ На этом этапе работы используются все имеющиеся результаты геохимической съемки, в том числе и те данные, которые были исключены из рассмотрения на этапе оценки параметров геохимического фона. Таким образом, картируются все аномалии: и явные, и слабые.

Указанные операции можно выполнять вручную на схеме-разноске либо на компьютере с использованием программы Surfer.

Лабораторную работу можно выполнять вручную с использованием карманного калькулятора или на компьютере с использованием программ Excel, Statistica, Surfer или других программ, позволяющих работать с электронными таблицами, статистическими функциями и строить геохимические карты. Результаты представляются в виде рукописных материалов и от руки нарисованных карт (схем) геохимических аномалий либо в виде компьютерных распечаток с соответствующими комментариями.

### *Лабораторная работа*

## **Численные показатели и графическая характеристика загрязнения почв тяжелыми металлами и другими химическими элементами**

**Цель работы:** научиться оценивать степень загрязнения почв тяжелыми металлами и другими химическими элементами с помощью принятых в экологической геохимии количественных показателей и наглядных графиков, а также делать обоснованные заключения о характере и экологической опасности выявленного загрязнения.

**Исходные данные:** результаты определения содержаний ряда химических элементов в пределах локальной площадки геохимического опробования почв (средние содержания по результатам анализа  $m$  проб); справочные эколого-геохимические материалы.

#### **Решаемые задачи:**

- определить круг геохимических элементов – загрязнителей почв, уровни их накопления (коэффициенты концентрации) по сравнению с незагрязненными почвами;
- сравнить содержания элементов в изученных почвах с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) либо ориентировочно допустимыми концентрациями (ОДК); вычислить коэффициенты концентрации по отношению к ПДК/ОДК ( $K_{пдк}$ );
- рассчитать суммарные показатели загрязнения почв ( $Z_c$ ) экологически опасными химическими элементами различных классов опасности;
- выписать формулу ассоциации элементов, накапливающихся в данной техногенной почвенной аномалии;
- графически изобразить характер загрязнения почвы в виде геохимического спектра;
- на основе перечисленных выше количественных показателей и графика сделать заключение о характере, уровне и экологической опасности загрязнения почв данного локального участка.

**Общие сведения.** Эколого-геохимическое изучение почв является весьма важным и показательным, поскольку именно почвы отражают осредненный за достаточно длительное время, накопленный (кумулятивный) эффект загрязнения окружающей среды. Эколого-геохимическое опробование почв, как правило, выполняется путем литогеохимических съемок с отбором проб из верхнего слоя почвы, наиболее подверженного техногенному загрязнению, на глубину до 5 см. При этом в пробу обычно попадает материал обогащенных органическим веществом горизонтов  $A_0$  (грубогумусового слоя) и  $A_1$  (собственно гумусового). Однако на участках, где осуществляется земледелие, почвы опробуются на глубину пахотного слоя  $A_{\text{пах}}$ . (до 20-30 см). Чтобы сгладить микронеоднородности распределения элементов в почвах и, таким образом, повысить надежность данных, на каждой точке целесообразно отбирать сборную пробу, состоящую из нескольких (обычно 3 – 5) частных проб, взятых неподалеку друг от друга. После того, как пробы подготовлены к анализу и затем проанализированы, по содержаниям элементов в  $m$  пробах, отобранных в пределах какого-либо локального участка или площадки съемки, целесообразно вычислить среднее содержание и именно его использовать для дальнейших расчетов количественных показателей загрязнения почвы.

Нормальный естественный уровень содержания элемента в почвах характеризуется среднефоновым содержанием  $C_f$ , которое отвечает типичному среднему уровню содержания элемента в почвах соответствующего типа в изучаемом районе за пределами участков существенного техногенного и (или) природного загрязнения. При отсутствии данных по конкретному району работ в качестве  $C_f$  берут среднее содержание элемента в почвах мира (то есть кларк почв  $C_k$ ).

Чтобы оценить, является ли содержание элемента в исследуемой почве нормальным (фоновым или околофоновым), избыточным (выше среднефоновое) или дефицитным (ниже среднефоновое), используется коэффициент концентрации - численный показатель, вычисляемый как отношение содержания элемента в данной точке (либо среднего содержания в пределах локального участка) к среднефоновому содержанию:

$$K_C = C/C_\phi$$

В том случае, когда исходными данными для числителя являются средние содержания элементов, вычисленные по этой формуле величины коэффициентов концентрации тоже будут представлять собой средние значения для изучаемой площадки опробования.

Если элемент загрязняет почву, накапливаясь в ней, то  $K_C > 1$ . Однако, чтобы быть уверенным, что превышение нормального фонового уровня содержаний действительно имеет место, нужно рассчитать минимально аномальное значение  $K_{C\ ma}$ . Эта величина определяется погрешностью определения среднего содержания элемента, складывающейся из погрешностей опробования в связи с микронеоднородностями распределения элемента в почве, а также погрешностями подготовки проб к анализу и их анализа. Если в качестве среднего содержания взято среднее геометрическое или медианное значение, а погрешность геохимической съемки охарактеризована стандартным множителем  $\varepsilon_{погр}$ , который является антилогарифмом среднеквадратической погрешности логарифмов определяемых содержаний, то с доверительной вероятностью более 99%

$$K_{C\ ma} = \varepsilon_{погр}^{3/\sqrt{m}},$$

где  $m$  – количество проб, по результатам анализа которых определено среднее содержание  $C$  для данной площадки опробования. В том случае, если  $K_C \geq K_{C\ ma}$ , можно быть уверенным, что факт накопления химического элемента в почве установлен статистически надежно. В том случае, когда  $K_C \leq 1/K_{C\ ma}$ , статистически надежно установлен дефицит элемента по сравнению с нормальным уровнем. Если же  $1/K_{C\ ma} \leq K_C \leq K_{C\ ma}$ , то можно утверждать, что содержание элемента в пределах данной площадки опробования от фонового отличается несущественно (статистически незначимо). Обычно величина погрешности геохимической съемки рассчитывается по результатам двукратного (первичного и повторного) опробования в ряде точек съемки. В тех же случаях, когда конкретная величина  $\varepsilon_{погр}$  не определялась, целесообразно принять численное значение

предельной допустимой погрешности геохимической съемки, которое равно 1,80.

По содержаниям тех элементов, для которых имеются установленные значения ПДК или ОДК, вычисляются также значения *коэффициентов концентрации по ПДК (ОДК)*:

$$K_{\text{ПДК}} = C / C_{\text{ДК}},$$

где в качестве допустимой концентрации  $C_{\text{ДК}}$  используется значение ПДК или, при его отсутствии, ОДК. Почвы можно считать незагрязненными или в допустимых пределах загрязненными данным элементом, если для него  $K_{\text{ПДК}} \leq 1$ .

*Суммарный показатель загрязнения почв  $Z_C$*  характеризует надфоновое накопление группы химических элементов и рассчитывается по формуле

$$Z_C = \sum K_C - (n - 1),$$

где  $n$  – количество элементов, коэффициенты концентрации которых суммируются. При этом в расчет суммы вовлекаются  $K_C$  только тех элементов, для которых факт превышения фонового содержания установлен статистически надежно, т.е.  $K_C \geq K_{C \text{ ма}}$ . Суммарный показатель загрязнения обычно вычисляют по всем тем элементам, определявшимся в почвах, которые отнесены к первому, второму или третьему классам опасности, либо отдельные значения суммарных показателей по группам элементов соответствующих классов опасности. В настоящее время классы опасности в почвах установлены для следующих элементов (табл. 8, 9):

1 класс (чрезвычайно опасные элементы): Hg, Pb, Zn, Cd, As, Se, F;

2 класс (высоко опасные): Cu, Ni, Co, Cr, Mo, Sb, B;

3 класс (умеренно опасные): Mn, V, W, Sr, Ba.

Накопление остальных элементов в почве оценивается как менее опасное загрязнение, и для них классы опасности не установлены.

Для характеристики элементного состава геохимических почвенных аномалий используются *формулы ассоциаций элементов-загрязнителей*. В формулу включаются элементы с  $K_C \geq K_{C \text{ ма}}$ ;

при этом выписываются символы аномально накапливающихся элементов в порядке убывания их коэффициентов концентрации, численные значения которых указываются в виде индексов. Символы элементов, содержания которых превышают ПДК (ОДК), желателно выделять жирным шрифтом или подчеркиванием. Например:



*Геохимический спектр* позволяет отобразить элементный состав выявленной техногенной почвенной аномалии в виде графика, на котором по горизонтальной оси откладываются символы химических элементов, желателно в порядке убывания их коэффициентов концентрации, а по вертикальной оси – соответствующие значения коэффициентов концентрации. При этом геохимический спектр включает  $K_C$  всех элементов, в том числе тех, содержания которых ниже фона, т.е.  $K_C < 1$ . При большом разбросе значений  $K_C$  разных элементов (например, от 0,1 до 100 и более) график получается более наглядным, если для вертикальной оси использовать логарифмический масштаб. На графике следует также изображать соответствующие уровни  $1/K_{C\ ma}$  и  $K_{C\ ma}$  для элементов, что показывает область значений  $K_C$ , за пределами которой деконцентрирование (дефицит) и концентрирование (избыток) каждого элемента в почве статистически значимы.

На основе рассмотренных выше показателей и геохимического спектра дается общее заключение о характере, уровне и экологической опасности загрязнения почв изученного локального участка в соответствии с принятыми критериями.

***Порядок выполнения работы:***

1. Используя полученные исходные данные по содержаниям элементов в пределах площадки геохимического опробования почвы, по содержанию каждого из химических элементов рассчитать коэффициент концентрации, а также его минимально аномальные значения.

2. По содержаниям тех элементов, для которых имеются установленные значения ПДК или ОДК, вычислить значения коэффициентов концентрации по ПДК (ОДК).

3. Вычислить суммарные показатели загрязнения почв ( $Z_c$ ) экологически опасными химическими элементами. Рассчитываются четыре значения: по элементам 1-го, 2-го и 3-го классов опасности ( $Z_{c1}$ ,  $Z_{c2}$  и  $Z_{c3}$ , соответственно) и по всем вместе взятым экологически опасным элементам ( $Z_c$ ).

4. Выписать формулу ассоциации элементов – загрязнителей почвы на данном локальном участке.

5. Построить геохимический спектр изученной техногенной почвенной аномалии.

6. Дать краткое заключение о характере и интенсивности загрязнения почвы и степени его экологической опасности.

Лабораторную работу целесообразно выполнять на компьютере с использованием программы Excel или других программ, позволяющих работать с электронными таблицами и строить графики. Вместе с тем, поскольку все вычисления являются простыми, работа может быть выполнена вручную с использованием карманного калькулятора, карандаша и линейки. Результаты представляются в виде распечаток либо рукописных материалов.

### Справочные таблицы

Таблица 8

Критерии оценки загрязнения почв

Уровень загрязнения	Химические элементы				$Z_c$
	$K_c$	$K_{гдк/окдк}$			
		Класс опасности			
		1	2	3	
Минимальный (либо загрязнение отсутствует)	<4	<1	<1	<1	<8
Низкий (слабый)	4-8	1-1,5	1-2,5	1-5	8-16
Средний (умеренный)	8-16	1,5-2,5	2,5-5	5-10	16-32
Высокий (сильный)	16-32	2.5-3	5-10	10-20	32-128
Очень высокий (чрезвычайно сильный)	>32	>3	>10	>20	>128

Таблица 9

Предельно допустимые (ПДК), ориентировочно допустимые (ОДК) концентрации элементов в почвах и кларки почв ( $C_k$ )

Хим. элемент	Класс опасности для почв	ПДК, мг/кг	ОДК для разных почв:			Кларки почв $C_k$ , мг/кг
			песчано-супесчаных, мг/кг	глинисто-суглинистых		
				кислых, мг/кг	нейтральных, мг/кг	
Zn	1	н.д.	55	110	220	70
As	1	2	2	5	10	5
Cd	1	н.д.	0,5	1	2	0,3
Hg	1	2,1	н.д.	н.д.	н.д.	0,05
Pb	1	32	32	65	130	17
F	1	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	200
Se	1	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	0,3
Cr	2	90	н.д.	н.д.	н.д.	80
B	2	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	30
Co	2	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	10
Ni	2	н.д.	20	40	80	20
Cu	2	н.д.	33	66	132	25
Mo	2	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1,2
Sb	2	4,5	н.д.	н.д.	н.д.	0,5
V	3	150	н.д.	н.д.	н.д.	90
Mn	3	1500	н.д.	н.д.	н.д.	530
W	3	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1,5
Sr	3	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	240
Ba	3	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	500

Примечание: н.д. – нет данных.

### Варианты заданий

Химический элемент	Варианты заданий, типы почв, их гранулометрический состав и кислотность				
	1 подзол песчан. кислые	2 подзол глин. кислые	3 подзол суглин. нейтр.	4 подзол песчан. кислые	5 сер.лес песчан. кислые
Zn	1050	67	58	140	85
As	12.5	17.8	4.3	6.5	3
Cd	3.5	8.2	0.6	0.6	0.4
Hg	0.5	23	0.07	0.06	н.д.
Pb	840	45	25	32	20
F	н.д.	550	н.д.	н.д.	н.д.
Se	н.д.	0.7	н.д.	1.5	н.д.
Cr	100	230	41	390	330
B	н.д.	35	н.д.	н.д.	н.д.
Co	15	15	5.5	85	42
Ni	45	22	2.6	350	55
Cu	930	35	12	180	48
Mo	3.8	1.5	4.8	2	1.6
Sb	2.3	1.5	0.7	н.д.	н.д.
V	126	100	69	130	170
Mn	420	750	950	840	1060
W	1.5	1.6	7.7	2	1.5
Sr	190	310	640	210	210
Ba	450	560	770	475	480
<i>m</i>	5	5	5	5	5
$\epsilon_{погр}$	1.40	1.50	н.д.	1.55	1.60

**Варианты заданий (продолжение)**

Химический элемент	Варианты заданий, типы почв, их гранулометрический состав и кислотность				
	6 сер.лес глин. кислые	7 сер.лес суглин. нейтр.	8 черноз. супес. нейтр.	9 черноз. суглин. нейтр.	10 черноз. суглин. щелоч.
Zn	75	210	60	55	115
As	4.4	9.5	5.5	28	7.1
Cd	1.8	1.8	0.3	4.9	0.6
Hg	1.1	1.2	н.д.	14.2	н.д.
Pb	11	120	95	13.5	24
F	180	н.д.	210	н.д.	н.д.
Se	0.25	н.д.	н.д.	1.6	н.д.
Cr	400	140	315	275	300
B	25	н.д.	35	40	45
Co	55	12.5	13	5.2	15
Ni	38	24	70	4.8	110
Cu	15	130	25	68	125
Mo	1	2	4.1	3.3	1.4
Sb	0.55	3.2	0.7	2.1	0.6
V	140	140	320	120	100
Mn	1460	1000	1750	850	900
W	3.6	1.9	2	1.4	1
Sr	290	250	480	255	980
Ba	640	520	760	450	1120
<i>m</i>	3	3	3	3	3
<i>ε<sub>погр</sub></i>	1.50	1.30	н.д.	1.45	н.д.

Примечание: н.д. - нет данных

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Алексеевко В.А.* Экологическая геохимия. - М.: Логос, 2000. 627 с.
2. *Барabanов В.Ф.* Геохимия. - Л.: Недра, 1985. 423 с.
3. Интерпретация геохимических данных. / *Е.В. Скляр*, *Д.П. Гладкочуб*, *Т.В. Донская и др.* - М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.
4. *Овчинников Л.Н.* Прикладная геохимия. - М.: Недра, 1990. 348 с.
5. *Перельман А.И.* Геохимия. - М.: Высшая школа, 1989. 528 с.
6. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А.* Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. - М.: Наука, 1990. 184 с.
7. Справочник по геохимии. / *Г.В. Войткевич, А.Г. Кокин, А.Е. Мирошников и др.* - М.: Недра, 1990. 480 с.
8. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. / *А.П. Соловов, А.Я. Архипов, В.А. Бугров и др.* - М.: Недра, 1990. 335 с.
9. *Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М.* Континентальная кора и ее состав и эволюция. - М.: Мир, 1988. 379 с.
10. *Фор Г.* Основы изотопной геологии. Пер. с англ. - М.: Мир, 1989. 590 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	3
Лабораторные работы по изучению геохимических свойств элементов и изотопов .....	4
Изучение геохимических свойств элементов .....	4
Изучение геохимии изотопов .....	9
Лабораторные работы по обработке и интерпретации геохимических данных .....	14
Оценка распространенности химических элементов в главных разновидностях горных пород .....	14
Определение абсолютного возраста магматических горных пород и типа источников магм по изотопным отношениям .....	20
Выявление и картирование геохимических аномалий по результатам геохимической съемки .....	33
Численные показатели и графическая характеристика загрязнения почв тяжелыми металлами и другими химическими элементами .....	47
Библиографический список .....	56

